PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 2. 15. Januar 1907. 8. Jahrgang.
Redaktionsschluß für No. 3 am 21. Januar 1907.

INHALT.

Originalmitteilungen:

J. Koenigsberger, Über die Elektrizitätszerstreuung an verschiedenen Orten. S. 33.

S. Kinoshita, Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen. S. 35.

M. Wien, Nachtrag zu meinem Aufsatz: „Über die Abstimmung funkentelegraphischer Sender". S. 38.

Mitteilungen aus dem physikalischen Institut der Universität Pisa:
No. 29: R. Magini, Über den Einfluß des Querschnittes auf die Kapazität eines Kondensators mit Schutzring. S. 39.

P. v. Schrott, Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einflusse von Wärme und Licht. S. 42.

O. Lehmann, Über flüssige Kristalle. S. 42.

A. Schuster, Über die durch seismische Wellen hervorgerufene Oberflächenbewegung. S. 51.

O. Lummer, Bemerkung zu meiner Notiz: „Über die Inversionstemperatur der Luft". S. 53.

H. Hort, Über Umwandlungswärmen von Eisen. S. 54

Zusammenfassende Bearbeitungen:

W. Hort, Die Brennstoffökonomie unserer Wärmekraftmaschinen. S. 55.

Referate:

K. Luyken, Erdmagnetische Ergebnisse der Kerguelenstation. S. 63.

Besprechungen:

A. Stange, Das Deutsche Museum. S. 64.

O. Frölich, Die Entwicklung der elektrischen Messungen. S. 64.

Berichtigung. S. 64.

Tagesereignisse. S. 64.

Personalien. S. 64.

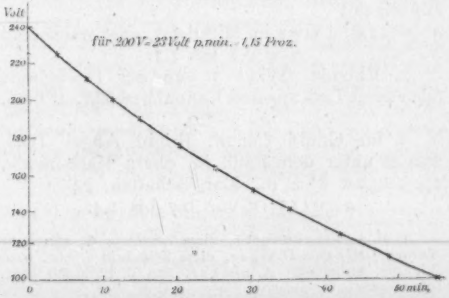
ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Elektrizitätszerstreuung an verschiedenen Orten.

Von J. Koenigsberger.

Die im folgenden angegebenen Beobachtungen sind mit einem kleinen, sehr leicht transportablen Instrument nach Elster und Geitel mit würfelförmigem, vernickeltem Zerstreuungskörper ohne Schutzzylinder angestellt. Der Zerstreuungskörper dient als Kasten zum Verpacken des Elektroskops; das ganze Instrument ist nur $7\times4\times4$ cm groß und wiegt ca. 300 g. Die damit vorgenommenen Messungen sind nicht genau und lediglich qualitativer Natur, aber das Instrument hat den Vorzug, daß es mitgenommen wird, wo man die größeren von Herrn Ebert und von Herrn Gerdien für quantitative Messungen konstruierten Apparate, die leider 5—8 kg wiegen, zurücklassen würde.

Die Zerstreuung wurde bei einer Anfangsladung von 180 Volt beobachtet. Die beistehende Kurve zeigt, daß die Spannungsabnahme mehr dem linearen als dem logarithmischen Gesetz folgt, wie schon Herr Ebert gezeigt hat. Der Verlust an positiver Ladung per Minute in Proz. der wirksamen Gesamtladung wird, wie üblich, mit a_+ bezeichnet. q ist der Quotient $a_-:a_+$. Wenn q nicht ausdrücklich zahlenmäßig angegeben, ist es kleiner als 1,10 und dann innerhalb der Beobachtungsfehler dieses Instruments gelegen.



Das Elektroskop wurde metallisch auf ein photographisches Messingstativ aufgeschraubt und so geerdet. Auf dem Schiff wurde für Berührung mit ableitenden Metallteilen gesorgt. Stets wurde geprüft, ob elektrostatische Störungen auftreten; doch habe ich, wohl infolge der kleinen Dimensionen des Apparates, nie solche von erheblicher Stärke entdecken können.

Bei freiem Zerstreuungskörper sind, wie bereits aus den Versuchen von H. Schering und der von E. Riecke dafür entwickelten Theorie hervorgeht, die Angaben von der Windstärke nur wenig beeinflußt.

Beispiel: 27. November 1906. 4 Uhr nachm., klar, 5°, windstill aufgestellt: 2,05.

Künstlicher Wind von der Stärke 3—4 (6teil. Skala): 2,38.

Ähnliche Zahlen habe ich auch bei ganz starkem Wind erhalten (vgl. unten).

Eine Abhängigkeit von der Windstärke ist zwar erkennbar, darf aber bei diesen qualitativen Beobachtungen vernachlässigt werden. In der ursprünglichen Anordnung der Herren Elster und Geitel würden die entsprechenden Differenzen dagegen wohl 100 Proz. betragen.

Die blank vernickelte Oberfläche sollte gegen die starke lichtelektrische Wirkung in den Tropen schützen, und tat es auch. Die Isolation war stets gut, auch auf dem Meer bei Nebel war a_+ und $a_- \leq 0{,}008$ (ohne Zerstreuungskörper). Die Kapazität des Zerstreuungskörpers allein verhielt sich zu der des gesamten

Systems wie 1 : 1,70. Letztere war absolut gemessen 28 cm.

Die folgenden Zahlen können als Relativzahlen gelten, wobei die mittlere Zerstreuung in Freiburg i. B. etwa = 2,9 gesetzt wird.

Meer (Mittelwerte).

1. Kanal 160 km n. ö. von Dover, 21. Juli 10^h a. m., Westwind (4—5 der 6teiligen Skala), halbbewölkt, 14^0 C., frei dem Wind ausgesetzt

$a_+ = 4{,}4$. $q = 1{,}2$.

2. Zur gleichen Zeit am gleichen Ort in offenem Saal des Schiffes, windgeschützt,

$a_+ = 3{,}9$. $q = 1{,}2$.

3. 50^0 n. Br., 3^0 w. Gr., 23. Juli 3^h p. m. 16^0 dichter Nebel, windstill

$a_+ = 1{,}26$ bis $a_+ = 0{,}38$.

4. 52^0 n. Br., 12^0 w. Gr., 24. Juli 9^h a. m., 14^0, NW.-Wind 3, starke Wellen, halbbewölkt, sinkender Barometerstand

$a_+ = 2{,}8$. $q = 1{,}1$.

5. 52^0 n. Br., 28^0 w. Gr., 26. Juli 12^h m., 12^0, nach sehr starkem Sturme 6, Windrichtung wechselnd

$a_+ = 7{,}5$. $q = 1{,}4$.

6. Vor Sable Island 44^0 n. Br., 58^0 w. Gr., 30. Juli 12^h m., 18^0, SO.-Wind 2, hell

$a_+ = 3{,}4$.

7. Golf von Mexiko, 23^0 n. Br., 93^0 w. Gr., 18. Oktober 12^h m., klar, Wind 1, 37^0

$a_+ = 3{,}15$. $q = 0{,}88$.

Die Beobachtungen stimmen mit bekannten Tatsachen überein: die geringe Zerstreuung bei Nebel (Nr. 3), kleine Unipolarität [1]) bei ruhigem Meer (Nr. 3 u. 4), sehr starke Zerstreuung [2]) und Unipolarität nach hohem Seegang infolge Elektrisierung durch Zerstäuben des Wassers (Nr. 5).

Hochebene und Berge.

1. Südliche mexikanische Hochebene, Cuernavacca 1645 m. 10. September 5^h p. m., klar im Schatten, 28^0

$a_+ = 8{,}9$. $q = 1{,}15$.

2. Nördliche mexikanische Hochebene, Mexiko, Amecameca 2613 m. 17. September 12^h m., bewölkter Himmel, schwacher Wind 2, 15^0

$a_+ = 7{,}2$. $q = 1{,}25$.

3. Rancho Tlamacas am Fuß des Popocatepetl, 3900 m. 18. September 8^h a. m., Sonne, Ostwind 4 (am Abend vorher Regen und Nebel), 6^0

$a_+ = 7{,}5$. $q = 1{,}34$.

4. Kraterrand des Popocatepetl ca. 5350 m. 19. September 1^h p. m., schwach bewölkt, Wind 5

$a_+ = 7{,}3$. $q = 1{,}18$.

1) H. Ebert, diese Zeitschr. **6**, 642, 1905.
2) A. Boltzmann, diese Zeitschr. **6**, 133, 1905.

5. Bei 4 in der Nähe von Fumarolen, deren Dampf der Wind gegen das Elektroskop wehte

$a_+ = 7{,}4$. $q = 1{,}2$.

6. Hochplateau von Colorado (U.S.A.) Crested Butte 2800 m. Hügel 2 km weit vom Dorf. 15. August 9^h a. m., Sonne, 20^0

$a_+ = 8{,}0$. $q = 1{,}15$.

Die Beobachtungen 1, 2, 3, 6 zeigen die starke Zerstreuung, wie sie auf Bergen häufig, aber trotz der intensiven tropischen Strahlung namentlich bei 3 und der sehr reinen Luft des Hochplateaus von Colorado 6 ist die Zerstreuung viel kleiner als sie auf den Schweizer Bergen beobachtet wurde. Auffallend ist auch die geringe Unipolarität namentlich bei 4. Am Pir Languard ist q nach Herren Elster und Geitel = 16,9. Da der Popocatepetl eine vollkommen kegelförmige Gestalt hat, wäre infolge der starken Zusammendrängung der Äquipotentialflächen nach der bekannten Erklärung von Herrn Elster eine Ansammlung positiver Ionen zu erwarten gewesen. Dagegen haben die Beobachtungen von Herrn Ebert und Herrn Gerdien im Freiballon in gleichen Höhen ähnliche Resultate wie die meinigen ergeben. Das Ergebnis der Messung 5 stimmt mit den Beobachtungen [1]), daß die vulkanischen Produkte (Fumarolenabsätze, -dämpfe usw.) keine merkliche Radioaktivität besitzen und daher keine Zerstreuung verursachen.

In einer der größten mexikanischen Silberminen, wo Silber hauptsächlich als Argentit vorkommt, in St. Gertrudis bei Pachuca, wurde in einem 400 m tief gelegenen Stollen, wo die Erzader 8 m breit ist, gemessen. Die Luft war mit Wasserdampf gesättigt, 35^0 C. Ventilation nicht merklich. Die Zerstreuung $a_+ = 2{,}6$ war so gering, daß dort radioaktive Substanzen jedenfalls nicht vorkommen können.

Überraschende Resultate haben nur die folgenden Beobachtungen am Grand Cañon in Arizona (U.S.A.) ergeben; diese Messungen wurden daher auch mehrfach wiederholt.

1. Am Rand des Cañon bei El Tovar Hotel 2300 m. 28. August 12^h m., schwach bewölkt, windstill, Luft aus dem Grand Cañon aufsteigend

$a_+ = 12{,}6$; q etwa im Mittel 1,2, aber wechselnd von 0,8 bis 1,3.

2. Ebenda, Wind 3 von der Hochebene (also keine Luft aus dem Cañon) bewölkt, 4^h p. m.

$a_+ = 5{,}0$.

3. Im Grand Cañon, Bright Angel Trail, 250 m unter dem Rand im obern Karbonkalk, 29. August 8^h a. m., klar, Schatten, 24^0

$a_+ = 15$; q von 0,7 bis 1,4.

1) H. v. Traubenberg, diese Zeitschrift **4**, 460, 1903 (Vesuv); J. Koenigsberger, diese Zeitschrift **7**, 300, 1906 (Vulcano, Stromboli); A. Becker, Ann. d. Phys. **20**, 634, 1906 (Vesuv).

4. Bright Angel Trail 450 m unter dem Rand. Beginn der Red Wall Sandsteine 9^h a. m., Schatten, 26^0

a_+ schwankend zwischen 60 und 10,

q zwischen 0,5 und 1,3.

Weitere Beobachtungen zeigten mir, daß diese so stark ionisierte Luft z. T. von den Wänden des Red Wall oder von etwas oberhalb kommt.

5. 760 m unter dem Rand, unterer blauer Karbonkalk, Schatten, windstill, 10^h a. m.

$a_+ = 12{,}5$. $q = 0{,}9$.

6. 1700 m unter dem Rand am Ufer des Coloradofluß im Archaeicum 2^h p. m., 32^0, Sonne

a_+ schwankend zwischen 10 und 30.

q zwischen 0,8 und 1,2.

Die teilweise außerordentlich hohen Zerstreuungswerte, die bis 60 Proz. geben, können wohl nur entweder durch Radioaktivität einzelner sedimentärer Schichten des Karbon oder durch die lichtelektrische Wirkung der in Arizona sehr intensiven Sonnenstrahlen auf diese eisenoxydhaltigen Gesteine erklärt werden. Eingehendere Studien darüber zu machen, war ich leider nicht in der Lage.

Freiburg i. B., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 15. Dezember 1906.)

Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen in zusammengesetzten Gasen.

Von S. Kinoshita.

§ 1. Einleitung. Die in elementaren Gasen erzeugten Kanalstrahlen bringen gleichzeitig ein Banden- und ein Linienspektrum zur Emission. Wie aus dem von Stark[1]) entdeckten Doppler-Effekt an den Kanalstrahlen zu folgern ist, sind die Träger des Linienspektrums der elementaren Gase die Kanalstrahlenteilchen selbst. Der Doppler-Effekt ist bis jetzt bei den Kanalstrahlen in folgenden elementaren Gasen untersucht worden: Wasserstoff[2]), Stickstoff[3]), Dampf von Quecksilber[4]), Natrium und Kalium.[5]) In der vorliegenden Arbeit sind in mehreren chemisch zusammengesetzten Gasen, nämlich in Acetylen, Leuchtgas, Stickstoffoxyd und Kohlensäure, die Kanalstrahlen erzeugt und die von diesen zur Emission gebrachten Spektra hinsichtlich des Doppler-Effektes untersucht worden; insonderheit war die Frage zu prüfen, ob der Doppler-Effekt nicht an Linien auftritt, welche dem chemisch zusammengesetzten Molekül dieser Gase eigentümlich sind, ob also ein chemisch zusammengesetztes Molekül auch als Kanalstrahlenteilchen von großer Geschwindigkeit aufzutreten vermag.

§ 2. Versuchsordnung. Die Kanalstrahlen wurden in 4,5—6 cm weiten zylindrischen Glasröhren erzeugt. Die beiden Elektroden aus Aluminium waren 16—18 cm voneinander entfernt, die Kathode war mit einer großen Anzahl von etwa 0,75 mm weiten Löchern versehen. Die Röhren wurden immer mit einer Ölluftpumpe evakuiert; als Stromquellen dienten vier Hochspannungsbatterien von 2700, 1800, 1600 und 1600 Volt und eine Hochspannungsdynamomaschine von 3000 Volt. Diese fünf Stromquellen wurden beliebig nach Bedarf hintereinander geschaltet. Zur Messung des Kathodenfalls diente ein Braunsches Elektrometer, zur derjenigen der Stromstärke ein Deprezsches Amperemeter. Vor dem Gebrauch wurden die Röhren längere Zeit mit Wasserstoff gespült, um die fremden Gase möglichst zu beseitigen. Da das zusammengesetzte Gas durch die Kanalstrahlen rasch dissoziiert wird, wurde es durch eine hinter der Kathode angesetzte Seitenröhre immer frisch eingelassen, während es aus der anderen Seitenröhre, die sich vor der Anode befand, abgepumpt wurde. Durch Einlassen oder Abpumpen von Gas wurde der Kathodenfall, soweit es möglich war, konstant gehalten. Vor dem Einlassen wurde das Gas möglichst getrocknet. Die sämtlichen spektrographischen Aufnahmen wurden mit einem Glasprismenspektrographen gemacht. Die Spektrogramme wurden mit einem Komparator ausgemessen.

§ 3. Beobachtungen an Acetylen. Das Gas wurde aus Calciumkarbid und Wasser entwickelt. Der Kathodenfall betrug in einem Falle 2000 Volt, die Stromstärke 1—3 Milliamp., die Expositionsdauer 2—3 Stunden. Ließ man den Strom durch das verdünnte Gas in der Röhre hindurchgehen, so wurde in kurzer Zeit Kohlenstoff auf die Glaswand abgesetzt, besonders im Kanalstrahlenraum, so daß man normal zur Richtung der Strahlen nur lichtschwache Aufnahmen bekam. Dagegen ließen sich die spektrographischen Beobachtungen in der Richtung der Kanalstrahlen ausführen, indem das Kollimatorrohr so aufgestellt wurde, daß die Kanalstrahlen auf den Spalt zuliefen. Dieser befand sich also unmittelbar vor derjenigen Stelle der Glaswand, auf welche die Kanalstrahlen auffielen. Diese Stelle beschlug sich nicht mit Kohlenstoff; denn, wie bekannt ist, zerstäuben[1]) die Kanalstrahlen die Körper, auf welche sie fallen; da jene Stelle klar blieb,

1) J. Stark, diese Zeitschr. **6**, 892, 1905.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. **21**, 401, 1906.
3) W. Hermann, diese Zeitschr. **7**, 567—569, 1906.
4) J. Stark, W. Hermann und S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**, 462, 1906.
5) J. Stark und K. Siegl, Ann. d. Phys. **21**, 457, 1906.

1) E. Goldstein, Verh. d. D. Physik. Ges. **4**, 237, 1902. — J. J. Thomson, Proc. Cambr. Soc. **8**, 212, 1906. — V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 869, 1906

so mußte diese Wirkung das Absetzen von festem Kohlenstoff aus dem Gasraum überwiegen. Wegen des spontanen Sinkens des Gasdruckes mußte man unbedingt von Zeit zu Zeit frisches Gas einlassen, um den Gasdruck sowie den Kathodenfall konstant zu halten. Das Absetzen des Kohlenstoffes aus dem Acetylen rührt offenbar von einer Zersetzung dieses Gases durch die Kanalstrahlen her. Die gleiche Ursache wird die Erscheinung haben, daß unmittelbar nach dem Einlassen des Acetylens der Gasdruck unter der Wirkung der elektrischen Strömung von selbst rasch sinkt, wahrscheinlich infolge von Polymerisationen. Die Kanalstrahlen dürften also nach dem Schema:

$$n \cdot C_2H_2 \longrightarrow p \cdot C + q \cdot H_2 + r \cdot C_xH_y$$

Acetylen zersetzen, wobei $q + r < n$ ist.

Auf den in dieser Weise erhaltenen Normalaufnahmen (die Kanalstrahlen verlaufen senkrecht zur Beobachtungsrichtung) sind die Stickstoffbanden, deren Kanten die Wellenlängen 3576,85, 3755,15 und 3804,85 haben und die Cyanbanden ι, ζ und ϑ und die Kohlenstoffbanden f und ε sichtbar; jene Banden rühren offenbar von einer geringen Verunreinigung des Gases her. Die Hauptserie der Wasserstofflinien H_α, H_β, ... H_η und die Kohlenstofflinie 4267,5 sind sehr intensiv auf diesen Spektrogrammen. Auf den Parallelaufnahmen (die Kanalstrahlen verlaufen in der Beobachtungsrichtung) erscheinen diese Linien und die bezeichneten Banden ebenfalls. An den letzteren ist kein Doppler-Effekt zu konstatieren. Dagegen zeigen diesen Effekt sowohl die Wasserstofflinien H_α, H_β, ... als auch die Kohlenstofflinie. Hieraus ist nach Stark zunächst zu folgern, daß die Kanalstrahlenteilchen in Acetylen zum Teil einwertige positive Wasserstoffionen, zum Teil die Träger der Kohlenstofflinie 4267,5 sind.

Der Doppler-Effekt bei der Kohlenstofflinie 4267,5 hat das gleiche Aussehen, wie bei den bereits untersuchten elementaren Gasen; es ist eine ruhende und eine bewegte Linie zu unterscheiden; zwischen beiden ist ein Intensitätsminimum [1]) vorhanden. Die maximale Verschiebung $\triangle \lambda$ betrug in dem untersuchten Falle 2,03 Å., die Breite des Intensitätsminimums 1,92 Å. Nehmen wir an, daß der Träger der Linie 4267,5 ein einwertiges positives Kohlenstoffion ist, so berechnet sich seine spez. Ladung $\frac{\varepsilon}{\mu}$ und seine maximale Geschwindigkeit v aus dem angewendeten Kathodenfall V und der Lichtgeschwindigkeit c zu folgenden Werten

$$v = c\,\frac{\triangle \lambda}{\lambda} = 1{,}43 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{v^2}{2\,V} = 5{,}1 \cdot 10^2 \text{ elm. Einh.}$$

Nimmt man anderseits an, daß der Träger der Linie die Masse eines Kohlenstoffatoms hat und ein einwertiges positives Ion ist, so berechnet sich seine spez. Ladung aus dem elektrochemischen Äquivalent des Wasserstoffes zu $7{,}9 \cdot 10^2$ elm. Einh.; als maximale Geschwindigkeit berechnet sich für diesen Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ aus dem beobachteten Kathodenfall die Größe

$$v = 1{,}78 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

Die aus dem Doppler-Effekt erhaltenen Größen von v und $\frac{\varepsilon}{\mu}$ sind kleiner als die berechneten, die man für ein einwertiges Kohlenstoffatomion erwarten kann. Dasselbe zeigt sich bei den Kanalstrahlen in Wasserstoff. [1]) Dieser Unterschied erklärt sich wahrscheinlich daraus, daß die Ionen nicht den ganzen Kathodenfall durchlaufen, und daß sie hinter der Kathode durch Zusammenstöße und Strahlung kinetische Energie verlieren. Aus diesem Grunde dürfen wir wohl annehmen, daß der Träger der Linie 4267,5 wahrscheinlich ein einwertiges positives Kohlenstoffion ist.

Auf die Bedeutung des Intensitätsminimums zwischen ruhender und bewegter Linie hat bereits J. Stark aufmerksam gemacht. Nach ihm erklärt sich sein Auftreten daraus, daß die Strahlungsintensität der bewegten Teilchen eine Funktion der Geschwindigkeit ist, und daß sie erst oberhalb eines gewissen Wertes derselben so groß wird, daß sie photographisch nachweisbar ist. Aus der Breite des Intensitätsminimums ($\triangle \lambda = 1{,}92$ Å) bei der Linie 4267,5 berechnet sich als Wert der Geschwindigkeit, für welche die Strahlungsintensität photographisch wahrnehmbar wird, die Größe $v = 1{,}35 \cdot 10^7$ cm/sec. Setzen wir für den Träger der Linie $\frac{\varepsilon}{\mu} = 7{,}9 \cdot 10^2$, so wird diese Geschwindigkeit an einem Kohlenstoffion erzeugt, wenn es einen Kathodenfall von 1210 Volt frei durchläuft und wenn dabei die elektrische Arbeit ausschließlich in kinetische Energie des Kohlenstoffions verwandelt wird. Will man demnach an der Kohlenstofflinie 4267,5 den Doppler-Effekt beobachten, so muß man mit einem Kathodenfall arbeiten, welcher beträchtlich größer ist als 1210 Volt.

§ 4. Beobachtungen an Leuchtgas. Das Gas wurde der Gasleitung entnommen. Unter dem Einfluß der elektrischen Strömung sank der Druck des Leuchtgases, wie bei Anwendung von Acetylen, wenn auch nicht so rasch. Die

1) J. Stark, diese Zeitschr. 7, 251, 1906. — Ann. der Phys. 21, 438, 1906.

1) J. Stark, Ann. der Phys. 21, 45, 1906.

Gesamtfarbe der Kanalstrahlen war grau. Der Kathodenfall betrug 4000 Volt, die Stromstärke 10—15 Milliampere, die Expositionszeit 5—8 Stunden. Die Wasserstofflinien H_β . . . . H_ε, die Kohlenstofflinie 4267,5 und die Stickstofflinie 3995,3 sind auf den Aufnahmen sehr intensiv und auf der Parallelaufnahme zeigen sie alle den Doppler-Effekt. Da die verschobene Linie von 4267,5 unscharf war, so war eine genaue Messung nicht möglich. Stickstoffbanden, deren Kanten die Wellenlängen 3536,5, 3576,85, 3710,15, 3755,15 und 3804,85 haben, und die Cyanbanden ι, ζ und ϑ sind schwach sichtbar, sie zeigen keine Spur des Effektes. Außerdem sind eine unbekannte Bande, deren Kante die Wellenlänge 4312,7 hat und die nach Violett läuft, und noch andere Banden sichtbar, deren Kanten die Wellenlängen 3663,0, 3780,3, 3796,3, 4018,2, 4034,1 und 4046,5 haben und die nach Rot laufen. Die sämtlichen Banden zeigen keinen Doppler-Effekt.

§ 5. Beobachtungen an Stickstoffoxyd. Das Gas wurde einer käuflichen Bombe entnommen. Es wurde durch die Kanalstrahlen ebenfalls leicht dissoziiert. Im ersten Moment nach dem Schließen des Stromes war die Gesamtfarbe grau. Es dauerte aber kaum fünf Sekunden, da wurde sie ganz blau; es zeigte sich die Farbe, welche für die Kanalstrahlen im Stickstoff charakteristisch ist. Da es unser Hauptzweck war, die Strahlen in den nichtdissoziierten Gasen zu untersuchen, wurde eine ganz kleine Undichtigkeit in dem Hahne zwischen der Röhre und dem Gasbehälter absichtlich gemacht, damit das frische Gas immer durch die Undichtigkeit hineinströmen konnte, während auf der anderen Seite die Pumpe beständig Gas abpumpte. Die Aufnahmen wurden einmal mit 4000 Volt, dann mit 9000 Volt gemacht. Außer den Wasserstoff- und Stickstofflinien waren keine anderen Linien zu finden, die den Doppler-Effekt zeigten. Die Stickstoff-, Cyan-, Kohlenstoff- und die unbekannten Banden, die in § 4 gekennzeichnet wurden, traten ebenfalls auf; sie zeigten indes keinen Effekt.

§ 6. Beobachtungen an Kohlensäure. Das Gas wurde ebenfalls einer käuflichen Bombe entnommen. Die Verhältnisse waren bei Kohlensäure für längere Expositionszeiten günstiger als bei den anderen Gasen, wenigstens schwärzte sich die Glaswand viel langsamer und die Gesamtfarbe änderte sich scheinbar nicht. So konnten zwei Normalaufnahmen mit 4000 und 4200 Volt und sechs Parallelaufnahmen mit 4000, 7000 und 9000 Volt gemacht werden. Die Exponierungsdauer betrug 5—9 Stunden, die Stromstärke 0,5—3 Milliampere. Die Wasserstofflinien H_β . . . H_ε waren auf den sämtlichen Platten sehr intensiv und desto intensiver, je niedriger der Druck war. Die Kohlenstofflinie 4267,5 war auch sehr intensiv und deutlich. Die maximalen Verschiebungen dieser Linie waren 2,89 Å bei 4000 Volt, 4,35 Å bei 7000 Volt und 4,87 Å bei 9000 Volt, die minimalen waren 2,44 Å bei 4000 Volt und 2,74 Å bei 7000 Volt. Berechnet man aus der maximalen Verschiebung die Geschwindigkeit und $\frac{\varepsilon}{\mu}$, so bekommt man bei

4000 Volt $v = 2{,}03 \cdot 10^7$ cm/sec, $\frac{\varepsilon}{\mu} = 5{,}2 \cdot 10^2$,

7000 „ $v = 3{,}06 \cdot 10^7$ cm/sec, $\frac{\varepsilon}{\mu} = 6{,}7 \cdot 10^2$,

9000 „ $v = 3{,}42 \cdot 10^7$ cm/sec, $\frac{\varepsilon}{\mu} = 6{,}5 \cdot 10^2$.

Die Größen liegen dem berechneten Wert von $\frac{\varepsilon}{\mu} = 7{,}9 \cdot 10^2$ näher als diejenigen, welche wir bei Acetylen bekamen. Die Stickstoff-, Cyan-, Kohlenstoffbanden und die unbekannten Banden, die oben gekennzeichnet wurden, zeigen keinen Doppler-Effekt. Die Kohlenstofflinie 3920,8, die im Bereich unseres Spektrogrammes liegt, ist wohl wegen ihrer schwachen Intensität unsichtbar. Die Sauerstofflinien waren auf allen Platten sehr schwach, und da sie dicht bei anderen Linien lagen, so war es nicht möglich, bei ihnen einen Doppler-Effekt festzustellen.

§ 7. Zusammenfassung. Aus den vorstehenden Beobachtungen lassen sich folgende allgemeine Resultate ableiten.

Kanalstrahlen dissoziieren chemisch zusammengesetzte Gase (Acetylen, Leuchtgas, Stickstoffoxyd, Kohlensäure).

Kanalstrahlen bringen in den genannten chemisch zusammengesetzten Gasen die Linienspektra ihrer elementaren Bestandteile und deren Bandenspektra zur Emission, gleichzeitig auch Bandenspektra von Verbindungen, z. B. die Cyanbanden.

Die Linienspektra zeigen den Doppler-Effekt. Die Kanalstrahlenteilchen selbst sind also in chemisch zusammengesetzten Gasen positive Atomionen. Insbesondere treten in Kohlenstoff enthaltenden Gasen positive Kohlenstoffionen als Kanalstrahlen auf; der Träger der Kohlenstofflinie 4267,5 ist wahrscheinlich ein einwertiges positives Kohlenstoffion.

Die Bandenspektra, welche die Kanalstrahlen in chemisch zusammengesetzten Gasen zur Emission bringen, zeigen keinen Doppler-Effekt, und zwar weder die Bandenspektra der Elemente noch die Bandenspektra, welche mit Sicherheit oder Wahrscheinlichkeit Verbindungen zuzuschreiben sind. Aus dieser letzteren Tatsache ist zu folgern, daß ein chemisch zusammengesetztes Molekül wahrscheinlich nicht die große Translationsgeschwindigkeit eines

Kanalstrahlenteilchens annehmen kann, ohne in seine elementaren Atome zu zerfallen.

Herrn Prof. E. Riecke möchte ich an dieser Stelle verbindlich für seine Unterstützung der vorliegenden Untersuchung danken. Auch möchte ich Herrn Prof. J. Stark, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben und in jeder Hinsicht die Ausführung durch Ratschläge unterstützt hat, an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank ausdrücken.

Göttingen, den 14. Dezember 1906.

(Eingegangen 15. Dezember 1906.)

Nachtrag zu meinem Aufsatz „Über die Abstimmung funkentelegraphischer Sender“.[1])

Von Max Wien.

Da mein Aufsatz ohne die von mir angegebenen Korrekturen zum Abdruck gelangt ist[2]), so hole ich dieselben in der folgenden Zusammenstellung nach:

S. 10, Sp. 2, Anm. Zeile 3, „Antwort“ statt „Arbeit“.

S. 11, Sp. 1, Zeile 17, „Grissonplatten“ statt „Größenplatten“.
Letzte Zeile, „ihn“ statt „ihm“.
Sp. 2, Zeile 27, „prinzipiellen“ statt „schwerwiegenden“.
Zeile 36 „beweisend“ statt „bewiesen“.

S. 12, Sp. 1, Zeile 3, „übereinstimme“ statt „übereinstimmte“.
Zeile 10, „der Endwerte“ statt „des Endwertes“.
Zeile 11, „$80^0 - 20^0 = 60^0$“ statt „$80^0 - 20^0 - 60^0$“.
Zeile 16, „also“ statt „aber“.

S. 13, Sp. 1, Zeile 2, „wissen mußte“ statt „wußte“.
Sp. 2, Zeile 25, „endigt bei $\lambda/4 =$“ statt „geht aus $= \frac{\lambda}{4}$“.

S. 14, Sp. 1, Zeile 10, „der Grissonkondensatoren Rollen“ statt „die Größenkondensatorenrollen“.
Zeile 29, „ganz“ zu streichen.
Zeile 45, „und Berechnung“ nach „mit dem Multiplikationsstab“.
Zeile 53, „die“ statt „der“.
Sp. 2, Zeile 11, „der — herausgefallene — Frequenzfaktor“ statt „der erste herausgefallene Frequenzfaktor“.

S. 15, Sp. 1, Zeile 5, „Verstimmung“ für „Bestimmung“.
Zeile 6 von unten, „quantitativ“ statt „qualitativ“.
Zeile 5 von unten, nach „er“ „jetzt nachträglich“ einzuschalten.
Sp. 2, Zeile 10, „dessen“ statt „deren“.
Zeile 35, Hinter „Rempps“ ist einzuschieben: „für 1 cm Funkenstrecke und kleine Kapazitäten“.
Zeile 41, „etwa zu 0,3“ fällt fort.
Zeile 42, „diese“ statt „die“.
Zeile 49, „mindestens“ statt „mehr als“.

S. 16, Sp. 1, In Fig. 3 u. 4, C_f statt C.
Sp. 2, Zeile 14, „messen“ statt „wissen“.
Zeile 46, „γ“ statt „je“.

S. 17, Sp. 1, Zeile 13, „$\lambda/2 = 10$“ statt „$\lambda/2 - 10$“.
Zeile 15, „ε“ statt „5“.
Zeile 31, „und damit die Dielektrizitätskonstante“ fällt fort.
Anm. „L. Arons u. H. Rubens, Ann. 44, 206, 1891“ statt „H. Rubens, Wied. Ann.“.
Sp. 2, Zeile 30, „Gravitationsgesetz“ statt „Gravitationsgrad“.
Zeile 7 von unten, „J. A. Fleming, statt „O. A. Fleming“.

Ferner veröffentliche ich hier im Wortlaut einen „Brief an die Schriftleitung“, den ich der „Elektrotechnischen Zeitschrift“ am 29./12. 06 zum Abdruck einsandte, dessen Aufnahme jedoch von der Schriftleitung abgelehnt wurde.

„1. In seinen Bemerkungen zu meinem Brief an die Schriftleitung vom 12. November 1906 („E. T. Z.“ 1906, No. 51) legt Herr Slaby besonderes Gewicht darauf, daß ich meine Antwort nicht in der „E. T. Z.“, sondern in der „Physikalischen Zeitschrift“ veröffentlicht habe. Der Sachverhalt ist kurz folgender:

Nachdem die Schriftleitung in ihrer Fußnote zum Aufsatz von Herrn Slaby („E. T. Z.“ 1906, No. 42) sich für berechtigt gehalten hatte, in einer wissenschaftlichen Streitfrage zwischen Herrn Slaby und mir eine Entscheidung zu treffen und im Anschluß daran die Erörterung im redaktionellen Teil zu schließen, bot sie mir in einem nachfolgenden Schreiben noch Raum für meine Entgegnung unter „Briefe an die Schriftleitung“ an.

Meine ausführliche Antwort paßt nach Umfang und Inhalt — sie füllt 7 Seiten der Physikalischen Zeitschrift und enthält eine Anzahl besonderer experimenteller Untersuchungen — nicht in den Rahmen eines Briefwechsels. Ich teilte daher unter Hinweis hierauf der Schriftleitung mit, daß ich zwar bereit sei, meine Entgegnung in der „E. T. Z.“ zum Abdruck zu bringen, jedoch nur, falls sie doch noch in den redaktionellen Teil aufgenommen

1) Diese Zeitschrift 8, 10, 1907.

2) Anmerkung der Redaktion: Da No. 1 wegen der Weihnachtsfeiertage vorzeitig fertiggestellt werden mußte, ist bedauerlicherweise die Abhandlung: „Über die Abstimmung funkentelegraphischer Sender“ ohne die Korrekturen des Herrn Autors zum Abdruck gelangt.

würde. Ich glaubte um so eher auf ein Entgegenkommen der Schriftleitung in dieser Richtung rechnen zu dürfen, als sie damit nach außen hin die in ihrem obigen Verhalten liegende Übereilung wieder gut gemacht hätte.

Erst nachdem mir dieser Wunsch von der Schriftleitung abgeschlagen worden war, habe ich meine Entgegnung der „Physikalischen Zeitschrift" übergeben und nur die kurze Ankündigung in der „E. T. Z." veröffentlicht.

2. In bezug auf die Rechenfehler, welche ich in den Slabyschen Tabellen gefunden habe, bemerkt Herr Slaby: „ich habe die betreffenden Rechnungen von zwei meiner Assistenten völlig unabhängig wiederholen lassen. Die Herren haben das gleiche mit dem meinigen übereinstimmende Resultat erhalten." Außerdem weist er darauf hin, daß ich bei meiner Rechnung vielleicht abgekürzte Formeln benutzt hätte, und daher meine Resultate ungenau sein könnten. Da hieraus Zweifel an den von mir behaupteten Rechenfehlern entstehen könnten, so muß ich hierauf nochmals zurückkommen. Die betreffenden Slabyschen Formeln lauten:

$$\frac{\lambda_2}{4} = \frac{\pi}{2}\sqrt{L_n\left(C_f + \frac{\operatorname{tg} x_2}{x_2}\frac{C_d}{2}\right)} \qquad (1)$$

$$x_2 = \frac{2\pi l_0}{\lambda_2}. \qquad (2)$$

Hierin ist $L_n = 5240$ cm, $C_d = 433$ cm, $l_0 = 58{,}7$ m. λ_2 ist für verschiedene Werte von C_f zu berechnen.

Wenn man die Richtigkeit einer Rechnung kontrollieren will, so macht man „die Probe", indem man nachsieht, ob die Resultate die Gleichung erfüllen. Wir nehmen also die von Herrn Slaby angegebenen Werte von λ_2, setzen sie in die Gleichung (2) ein, berechnen x_2 und setzen dies in die Gleichung (1) ein und sehen zu, ob sich hieraus die gleichen Werte für λ_2 ergeben. Die folgende Tabelle gibt die Resultate; sie ist sehr ausführlich gehalten, damit jeder die Rechnung kontrollieren kann, $\left(\frac{\lambda_2}{4}\right)$ ist der schließlich aus Gleichung 1 sich ergebende Wert.

C_f	$\frac{\lambda_2}{4}$	x_2	$\frac{\operatorname{tg} x_2}{x_2}$	$\frac{\operatorname{tg} x_2}{x_2}\cdot\frac{C_d}{2}$	$\left(\frac{\lambda_2}{4}\right)$
2600	50,4	1,8295	−2,066	−447,3	52,8
3000	52,2	1,7663	−2,857	−618,5	55,5
3750	55,0	1,6765	−5,623	−1217	57,2
4700	58,0	1,5897	−33,18	−7183	—

Offenbar stimmt $\left(\frac{\lambda_2}{4}\right)$ nicht mit $\frac{\lambda_2}{4}$ überein, für $C_f = 4700$ wird $\frac{\operatorname{tg} x_2}{x_2}\frac{C_d}{2}$ sogar $= -7183$, so daß der Inhalt der Wurzel negativ wird. Die Werte von Herrn Slaby erfüllen nicht die Gleichungen und sind unrichtig berechnet.

Um die richtigen Werte zu erhalten, benutzte ich einfach ein Näherungsverfahren, indem ich zunächst einen Wert zwischen $\frac{\lambda_2}{4}$ und $\left(\frac{\lambda_2}{4}\right)$ in die Gleichungen einsetzte und nachsah, ob er sie erfüllte, usw. Für den ersten Wert z. B. war $\frac{\lambda_2}{4} = 50{,}4$, $\left(\frac{\lambda_2}{4}\right) = 52{,}8$. Setzen wir $\frac{50{,}4 + 52{,}8}{2} = 51{,}6$ ein, so wird die Gleichung beinahe, aber noch nicht ganz genau erfüllt; der richtige Wert ist 51,54 oder rund 51,5, wie ich in meiner Arbeit angegeben habe. In dieser Weise sind alle meine Zahlen berechnet.

Der Grund der falschen Werte von Herrn Slaby dürfte, wie er selbst andeutet, darin zu suchen sein, daß sein graphisches Verfahren zur Auswertung von $\frac{\operatorname{tg} x}{x}$ in der Nähe von $\frac{\pi}{2}$ nicht genügt, da dort $\operatorname{tg} x$ sehr steil ansteigt, so daß die Ablesung ungenau und willkürlich wird. Daß Herr Slaby und seine beiden Assistenten bei unabhängiger Rechnung das gleiche Resultat erhielten, also die gleichen Fehler machten, ist unter den vielen derartigen Zufällen in seiner Arbeit einer der merkwürdigsten.

Wenn Herr Slaby die von mir angegebenen Rechenfehler, von denen er sich in so einfacher und selbstverständlicher Weise überzeugen konnte, nicht offen zugibt, sondern durch seine oben angeführte Bemerkung den Eindruck erweckt, daß seine Rechnung unbedingt richtig sein mußte, so wird dadurch eine ernste wissenschaftliche Diskussion auf das äußerste erschwert."

Physik. Institut der Technischen Hochschule Danzig. 4. Januar 1907.

(Eingegangen 4. Januar 1907.)

Mitteilungen aus dem physikalischen Institut der Universität Pisa. (Direktor A. Battelli).

No. 29[1]: R. Magini, Über den Einfluß des Schlitzes auf die Kapazität eines Kondensators mit Schutzring.[1])

1. Bei der Prüfung der Formeln, Beziehungen und Regeln, die für den Einfluß des Randes auf die Kapazität eines Kondensators gelten, worüber in einer früheren Mitteilung berichtet worden ist, muß man den Schutzring benutzen und einen Vergleich zwischen der Kapazität einer Belegung, wenn diese von dem Ringe umgeben und ohne Ring ist, anstellen.

Wenn nun der Kunstgriff mit dem Ringe, wie man in der Praxis vermutet, eine gleichförmige Elektrizitätsverteilung schüfe, so würde dieser Vergleich außerordentlich erleichtert sein; die Kapazität des Kondensators mit Ring würde dann denselben Wert ergeben, gleichviel ob

1) No. 28: diese Zeitschr. 7, 844, 1906.

dieser rechnerisch abgeleitet oder dem Versuch entnommen wäre. Der Einfluß des Randes ist jedoch nicht gleich Null gemacht, sondern nur verringert. Auch wenn die Gesamtheit des Kollektors und des Ringes fast ein geschlossenes Gefäß bildet, können wir die Ladung der Innenfläche des Kondensators gleich Null setzen; doch dürfen wir nicht die größere Ladung vernachlässigen, die an dem als Kante und als Seitenfläche angesehenen Rande besteht. Deswegen muß man eine Vorstellung von der Größe dieser Störung haben und wissen, wie diese mit der Breite des Schlitzes und der Entfernung der Belegung variiert.

2. Maxwell gibt bei der Untersuchung des Falles des Schutzringes in § 201 seines Buches „Electricity and Magnetism" für einen kreisförmigen Kondensator folgenden Ausdruck:

$$(1) \qquad C = \frac{R^2 + R'^2}{8d} - \frac{R^2 - R'^2}{8d}\,\frac{\alpha'}{d+\alpha'},$$

woselbst C die Kapazität, d die Entfernung der Platten, R der Radius der Scheibe (des Kondensators), R' der innere Radius des Schutzringes und α' eine Größe ist, die so beschaffen ist, daß

$$\alpha' < \frac{R' - R}{\pi} \log 2,$$

oder

$$\alpha' < 0{,}22\ (R' - R).$$

Wenn wir dann $2c$ die Breite des Schlitzes nennen wollen, so erhalten wir aus (1):

$$\frac{R^2 + (R+2c)^2}{8d} - \frac{R^2 - (R+2c)^2}{8d}\,\frac{\alpha'}{d+\alpha'},$$

und wenn wir entwickeln und reduzieren:

$$\frac{R^2}{4d} + \frac{c(R+c)}{2d}\left(1 + \frac{\alpha'}{d+\alpha'}\right).$$

Aber das zweite Glied stellt nur die Korrektion Ca dar, und deswegen ist besagtes λ, die Breite des Zusatzstreifens,

$$\lambda = \frac{2d\ Ca}{R} = \frac{c\,(R+c)}{R}\left(1 + \frac{\alpha'}{d+\alpha'}\right).$$

Nun muß bei strengen Versuchen $2c$ immer außerordentlich klein sein, während R genügend groß ist. Da dann $\frac{c^2}{R}$ unendlich groß und der letzte Faktor um wenig größer als die Einheit ist, so kann man annehmen

$$\lambda = c + \frac{c\alpha'}{d+\alpha'}.$$

Wenn wir nun für α' seinen oberen Grenzwert $0{,}44\,c$ einsetzen, so erhalten wir für das Maximum des letzten Gliedes $\frac{0{,}44\,c^2}{d + 0{,}44\,c}$, was man unter den obigen Verhältnissen vernachlässigen kann. Es ergibt sich daher aus (1), daß λ ein wenig größer als die Hälfte der Schlitzbreite. Außerdem würde λ mit c wachsen und mit zunehmendem d abnehmen. Diese Ergebnisse stimmen nicht mit denen überein, die man aus den folgenden von J. J. Thomson[1]) gegebenen Ausdrücken entnehmen kann:

$$(2) \qquad \lambda = c - \frac{\pi}{8}\,\frac{c^2}{d}; \qquad \lambda = \frac{d}{\pi}\left\{1 + \log_e \frac{2\pi c}{d}\right\}; \qquad \lambda = c,$$

die für die verschiedenen Fälle gelten, daß $\frac{c}{d}$ außerordentlich klein oder außerordentlich groß, und daß der Schlitz sehr tief und c im Verhältnis zu d klein ist. Aus (1) und (2) ergibt sich hingegen, daß λ mit d wächst. Während außerdem nach (1) $\lambda = c + \varepsilon$, wobei ε sehr klein ist, erhält man nach der ersten Thomsonschen Formel $\lambda = c - \varepsilon'$ bei gleichfalls sehr kleinem ε'.

3. Nun betrachten wir die Kirchhoffsche Formel.[2]) Der Kondensator ist als kreisförmig mit einem Radius von $R' - c$ angenommen; $R' + c$ ist hingegen der innere Radius des Schutzringes; b ist die Dicke beider und d die gewöhnliche Entfernung. Die Größen b, c, d sind als sehr klein im Verhältnis zu R' angenommen, während die Breite des Ringes von der Größenordnung R' ist. Außerdem ist b mit Bezug auf c als groß angenommen. Unter solchen Umständen wird die Rechnung außerordentlich vereinfacht, und Kirchhoff findet für die auf der Scheibe vorhandene Elektrizitätsmenge den Ausdruck

$$(3) \qquad \frac{R'^2 - R'}{4d\pi}\{\beta_0 \operatorname{tang}\beta_0 + \log\cos\beta_0 + 49\sin^2\beta_0\},$$

wobei β_0 und q zwei Größen sind, die durch folgende Beziehungen bestimmt werden:

$$\operatorname{tang}\beta_0 = \frac{c}{d};$$

$$-\log q = 2\left\{1 + \frac{\beta_0}{\operatorname{tang}\beta_0} + \frac{b}{c}\,\frac{\pi}{2}\right\}.$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß sich ohne weiteres die einfachere Formel

$$(4) \qquad \frac{R'^2}{4d} - \frac{R'}{\pi}\,(\beta_0 \operatorname{tang}\beta_0 + \log\cos\beta_0),$$

die von Kirchhoff angegeben und nicht für genau gehalten worden ist, benutzen läßt; die numerischen Werte ändern sich keineswegs, da nämlich

$$q = e^{-2}\left(1 + \frac{\beta_0}{\operatorname{tg}\beta_0} + \frac{b}{c}\,\frac{\pi}{2}\right),$$

wobei b im Vergleich zu C groß, $\frac{\beta_0}{\operatorname{tg}\beta_0}$ positiv und sehr nahe gleich 1, und q sehr klein ist. Wenn man $2c = 0{,}1$ cm und $b = 0{,}5$ cm an-

1) J. J. Thomson, Notes on Recent, etc., §§ 241, 243.
2) Kirchhoff, Monatsber. der Akad. der Wiss. zu Berlin 15, 1877.

nimmt, so erhält man angenähert $q = e^{-35{,}404}$ oder $q < 10^{-15}$. Daher beeinflußt das letzte Glied von (3) nicht einmal die zehnte Dezimalstelle.

4. Nun wollen wir den Radius der Kreisscheibe R nennen; aus (4) wird dann:

$$\frac{(R+c)}{4d} - \frac{R+c}{\pi}\{\beta_0 \operatorname{tang} \beta_0 + \log\cos\beta_0\}$$

oder

$$\frac{R^2}{4d} + \frac{c(2R+c)}{4d} - \frac{R+c}{\pi} \{\beta_0 \operatorname{tang} \beta_0 + \log\cos\beta_0\}; \tag{4'}$$

die Summe der beiden letzten Glieder ist die Korrektion C_a der Kapazität; daher ist

$$\lambda = \frac{2d\,C_a}{R} = c\left(1 + \frac{c}{2R}\right) - \left(1 + \frac{c}{R}\right)\frac{2d}{\pi} (\beta_0 \operatorname{tang} \beta_0 + \log\cos\beta_0), \tag{4''}$$

und da $\frac{c}{R}$ außerordentlich klein ist, so erhalten wir:

$$\lambda = c - \frac{2d}{\pi}\{\beta_0 \operatorname{tang} \beta_0 + \log\cos\beta_0\}. \tag{5}$$

Bei Kreisscheiben von sehr großem Radius ist λ so ziemlich von dem Radius unabhängig. Wenn wir (5), d. h. den vorstehenden Ausdruck mit Bezug auf d derivieren und uns vergegenwärtigen, daß $\beta_0 = \operatorname{arc\,tang} \frac{c}{d}$, so erhalten wir als dritte Ableitung eine positive Größe: die Störung wächst daher mit der Entfernung der Platten voneinander. Wenn wir dann (5) mit Bezug auf c ableiten, so erhalten wir

$$\frac{\partial\lambda}{\partial c} = 1 - \frac{2\beta_0}{\pi} = 1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{arc\,tang}\frac{c}{d}.$$

Nun ist die zweite Seite positiv, wenn $\operatorname{arc\,tg}\frac{c}{d} < \frac{\pi}{2}$; dies ist jedoch stets der Fall, weil c und d positiv sind und d nicht gleich Null werden kann; der Einfluß des Schlitzes wächst daher mit seiner Breite, wie dies ja auch zu erwarten war.

Aus (5) und aus den vorstehenden Gleichungen ersieht man, mit Berücksichtigung des Wertes von β_0, daß das ursprüngliche λ zu $n\lambda$ wird, wenn die Dimensionen c, d und R in einem und demselben Verhältnis n variieren. Im ganzen übt der Schlitz einen Einfluß aus, der zwar kleiner ist, aber dasselbe Verhalten wie der von dem freien Rande ausgeübte zeigt.

Wenn wir $R = 15$ cm, $b = 0{,}5$ cm, $c = 0{,}05$ cm, $d = 0{,}1$ cm annehmen, so erhalten wir die Werte:

$\lambda =$) cm 0,05; 0,0402; 0,0420; 0,0423,

wobei $\lambda = c$ angenommen und bezw. die erste Formel (2), Formel (4') und Formel (5) angewandt sind. Erstere ergibt einen Überschuß von 1 : 150, und die zweite von 1 : 186. Wenn wir (4') direkt anwenden, so erhalten wir einen Zuwachs von 1 : 176.

5. Es läßt sich leicht zeigen, daß (4'') und (5) auch für einen zylindrischen Kondensator gelten und daß man auf diesen die mit Bezug auf den Schlitz des ebenen Kondensators angestellten Betrachtungen ausdehnen kann. J. J. Thomson und G. J. C. Searle finden nämlich für einen solchen

$$\lambda = 2\left[c\left(1 - \frac{2}{\pi}\operatorname{tang}^{-1}\frac{c}{d}\right) + \frac{d}{\pi}\log\left(1 + \frac{c^2}{d^2}\right)\right]\left(1 + \frac{1}{4}\frac{d}{R}\right), \tag{6}$$

wobei R der Radius des inneren mit Schutzringen versehenen Zylinders ist. Die Glieder

$$-\frac{2}{\pi}\operatorname{tang}^{-1}\frac{c}{d} \text{ und } \frac{d}{\pi}\log\left(1 + \frac{c^2}{d^2}\right)$$

sind jedoch nur die unvollständigen Entwicklungen von

$$-\frac{2}{\pi}\beta_0 \text{ und } -\frac{d}{\pi}\log\cos\beta_0,$$

woselbst $\beta_0 = \operatorname{arc\,tg}\frac{c}{d}$. Für einen einzigen Rand erhält man nach Gleichung (6)

$$\lambda = \left\{c\left(1 - \frac{2}{\pi}\beta_0\right) - \frac{d}{\pi}\log\cos^2\beta_0\right\}\left(1 + \frac{1}{4}\frac{d}{R}\right),$$

was sich auch schreiben läßt:

$$\lambda = \left\{c - \frac{2}{\pi}\beta_0\frac{c}{d}d - \frac{2d}{\pi}\log\cos\beta_0\right\}\left(1 + \frac{1}{4}\frac{d}{R}\right)$$

und da

$$\frac{c}{d} = \operatorname{tang}\beta_0,$$

$$\lambda = \left\{c - \frac{2d}{\pi}(\beta_0 \operatorname{tang}\beta_0 + \log\cos\beta_0)\right\}\left(1 + \frac{1}{4}\frac{d}{R}\right). \tag{6}$$

Dieser Ausdruck differiert von (5) nur mit Bezug auf den der Einheit sehr nahe kommenden Krümmungsfaktor; aus ihm ergeben sich daher ähnliche Resultate. (4'') und letzterer Ausdruck bieten jedoch eine größere Ähnlichkeit und wenn im ersten Glied der rechten Seite von (4'') $c\left(1 + \frac{c}{2R}\right)$, $\frac{c}{R}$ an Stelle von $\frac{c}{2R}$ genommen wird (z. B. wenn $\frac{c}{2R} = 0{,}000083$ ist), so erhält man folgende andere Form für (4''):

$$\lambda = \left\{c - \frac{2d}{\pi}(\beta_0 \operatorname{tang}\beta_0 + \log\cos\beta_0)\right\}\left(1 + \frac{c}{R}\right),$$

was beim Vergleich mit (6) uns darüber belehrt, daß, wenn d nicht allzu groß, d. h. wenn c von derselben Größenordnung wie $d:4$ ist, Gleichung (4″) auf den zylindrischen Kondensator mit außerordentlicher Annäherung anwendbar ist; diese Annäherung ist um so größer, je größer R ist. In derselben Weise ist (5) auf den gradlinigen Rand und ebenso auf jeden Rand anwendbar, dessen Krümmungsradius in jedem einzelnen Punkte sehr groß ist.

In einer anderen Mitteilung werde ich einige Kunstgriffe und Versuchsmethoden darlegen.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Alfred Gradenwitz.)

(Eingegangen 22. November 1906.)

Das elektrische Verhalten der allotropen Selenmodifikationen unter dem Einflusse von Wärme und Licht.[1]

Von P. v. Schrott.

Verfasser untersucht nicht nur das durch Erwärmen des amorphen Selens entstandene, sondern auch das aus Kaliumselenid auf chemischem Wege hergestellte, grau kristallinische Selen, ferner das aus Schwefelkohlenstoff rot kristallisierte und die durch langes Stehenlassen des amorphen roten Selens in Chinolin entstehende Selenmodifikation. Die verschiedenen Modifikationen des Selens wurden gepulvert, zu Zylindern gepreßt und in dieser Form auf ihr elektrisches Verhalten untersucht. Beim Pressen ging durch den hohen Druck (10000 kg/cm²) das rote präzipitierte Selen in die schwarze glasige Modifikation über. Es wurde vollkommen reines Selen verwendet. Alle durch Erhitzungsprozesse aus dem amorphen Selen gewonnenen grau kristallinischen Präparate waren in hohem Grade labil und zeigten sowohl positive als auch negative Temperaturkoeffizienten des Widerstandes am selben Präparate. Die genaue Unterscheidung, welche Siemens zwischen Modifikation I, II, III macht, zeigte sich nicht vorhanden, indem die Formen ineinander übergehen. Bei der Untersuchung der von Ruhmer „hartes" und „weiches" Selen genannten Formen zeigten dieselben ein paralleles Verhalten mit der Siemensschen Form I, bezw. II. Die Untersuchung ergab ferner, daß das aus Kaliumselenid kristallisierte Selen (Selen A) den elektrischen Strom nicht leitet und keine Lichtempfindlichkeit besitzt, dieses ist die Grundform des grau kristallinischen Selens und ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil. Durch Erwärmung bildet sich dieses zum Teil in metallisches Selen B um, welches den elektrischen Strom wie ein Metall leitet und der alleinige Träger der Lichtempfindlichkeit ist. Im Gegensatze hierzu zeigte rotes amorphes Selen, nachdem es längere Zeit in Chinolin gestanden hatte, ohne vorhergegangene Erhitzung sowohl Leitvermögen als auch Lichtempfindlichkeit. Das aus Schwefelkohlenstoff rot kristallisierte Selen zeigt beim Erwärmen die Tendenz, Selen B zu bilden. Dasselbe war bei jenem präzipitierten Selen der Fall, welches ca. 14 Tage in Schwefelkohlenstoff unter häufigem Umschütteln gestanden hatte. Bei Untersuchung der Lichtempfindlichkeit der genannten Modifikationen in Abhängigkeit von der Temperatur stellte sich heraus, daß in der Nähe des Schmelzpunktes (ca. 210° C) die Lichtempfindlichkeit verschwand, bei darauffolgender Abkühlung zeigte sich Widerstandsvergrößerung bei Belichtung bis etwa 70° C, bei tieferen Temperaturen ging diese Erscheinung in die schon von Siemens und Hesehus beobachtete Lichtempfindlichkeit zweiter Art über. Auf Grund dieses Phänomens wurde die Unhaltbarkeit der von Siemens und Hesehus gegebenen Erklärung der Lichtempfindlichkeit zweiter Art nachgewiesen. Verfasser führt die durch Lichtwirkung verursachte Widerstandsverminderung des Selens auf Ionisation zurück, während eine mitunter bei gewissen Versuchsbedingungen auftretende Widerstandsvergrößerung bei Belichtung eventuell in einer Photopolymerisation ihre Erklärung finden dürfte.

(Eingegangen 2. November 1906.)

1) Selbstreferat des Verfassers nach Sitz.-Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIa, S. 1031—1170, 1906.

Über flüssige Kristalle.

Erwiderung auf die Äußerungen der Herren E. Riecke, B. Weinberg, W. Nernst und K. Fuchs.

Von O. Lehmann.

In einem Referat über mein Buch „Flüssige Kristalle" sagt E. Riecke[1]): „Als Kristalle bezeichnet man in der Physik Körper, die homogen, aber anisotrop sind; d. h. alle Punkte und alle parallelen Richtungen im Innern eines Kristalls sind gleichwertig, aber die verschiedenen von einem Punkte ausstrahlenden Richtungen sind von verschiedenem Werte.... Auf die von Lehmann beobachteten Körper dürfte dieser Name in dem angegebenen Sinne nicht anzuwenden sein, denn es fehlt ihnen wahrscheinlich die Homogenität."

Letzteres ist unzweifelhaft in dem definierten Sinne (nicht im Sinne chemischer Homogenität) zutreffend, dagegen kann nicht zugegeben werden, daß Kristalle notwendig in diesem Sinne homogen sein müssen, es gibt vielmehr sowohl ho-

1) E. Riecke, diese Zeitschr. **6**, 25, 1905.

mogene wie inhomogene Kristalle, wenigstens in der Theorie. Praktisch kommen homogene Kristalle überhaupt nicht vor. Würde also die Physik nach der Auffassung von Riecke inhomogene Kristalle nicht als Kristalle anerkennen, so müßte sie die Existenz von Kristallen, wenigstens solcher von endlichen Dimensionen, geradezu leugnen, namentlich aber wären die Kristalle der mineralogischen und chemischen Sammlungen keine Kristalle. Hiermit dürfte die angegebene Äußerung ad absurdum geführt sein.[1])

Wie ich bereits vor 30 Jahren gezeigt habe, gibt es eine große Menge plastischer Kristalle, z. B. Gips, Ammoniumnitrat bei ca. 50°, gelber Phosphor, Kampfer, Salmiak, Paraffin, Wachs, die meisten Kristalle von Metallen, Eis usw. Zum Teil beruht die Plastizität allerdings auf Translation längs Gleitflächen (z. B. bei Eis und Steinsalz), d. h. es erfolgt nur Parallelverschiebung einzelner Teile des Raumgitters, oder es bilden sich unter Drehung einzelner Moleküle künstliche Zwillingsschichten (z. B. bei Kalkspat und Chlorbaryum), deren Raumgitter natürlich ebenfalls das gleiche ist wie das frühere, oder es findet Regelation statt (z. B. bei Eis und Wismut), d. h. Übergang in die flüssige Modifikation oder auch in eine andere feste Modifikation unter Einwirkung des Drucks und Rückumwandlung beim Nachlassen, also Rückkehr zum früheren Raumgitter. Solche Fälle sind aber als Ausnahmen zu betrachten und zwar nicht in dem Sinne, daß hier lediglich eine plastische Veränderung unter Erhaltung des Raumgitters stattfände, solche ist vielmehr nur eine Begleiterscheinung, in allen Fällen beobachtet man vielmehr plastische Veränderung unter Zerstörung des Raumgitters, d. h. unter Zerstörung der Homogenität im oben definierten Sinne, so daß nicht alle parallelen Richtungen gleichwertig bleiben. Schon weil diese plastischen Veränderungen beliebig klein sein können, kann man unmöglich definieren, vor der Veränderung sei der Körper ein Kristall, nach derselben habe er aufgehört, ein solcher zu sein. Die Deformation braucht sogar nicht einmal eine plastische zu sein. Die geringste elastische Durchbiegung eines wirklich homogenen Glimmerblatts, etwa durch einen Luftzug, würde dasselbe nach Rieckes Definition in ein Aggregat unendlich vieler, unendlich kleiner Kristalle verwandeln, welche beim Nachlassen des Luftzugs sich wieder zu einem Kristall vereinigen.

Man darf aber auch nicht aus Rieckes Definition die Homogenität einfach streichen, wie es von B. Weinberg[1]) geschieht, welcher sagt: „Als einziges Merkmal des kristallinischen Zustandes bleibt die Verschiedenheit der Eigenschaften in verschiedenen Richtungen — ein Merkmal, welches keineswegs im allgemeinen dem festen Körper, im üblichen Sinne des Wortes, zugeschrieben werden kann." Nach dieser Definition wäre auch ein Stück Holz oder eine Hartglasscheibe ein Kristall[2]), was selbst derjenige nicht zugeben wird, welcher, wie ich, so tolerant ist, ein gebogenes Glimmerblatt oder einen Sphärokristall von Benzoin[3]) als einen Kristall (nicht als Aggregat) zu bezeichnen.

Ein Kristall hat nach meiner Auffassung[4]) die sehr wesentliche weitere Eigenschaft, daß er imstande ist, unter Beibehaltung seiner Anisotropie, zu „wachsen", eine Eigenschaft, welche amorphen Körpern fehlt. Ein Stück Hartglas in einen Tiegel mit erkaltender flüssiger Glasmasse eingebracht, wird niemals wachsen wie ein Kristall, es ist ein amorpher Körper. Holz wächst allerdings bei seiner Entstehung, ähnlich etwa wie ein Stärkekorn in dem sog. Stärkebildner, einer protoplasmaartigen, gefärbten Masse (Chromatophor), aus welcher es wie aus einer Lösung, die durch einen chemischen Prozeß beständig in übersättigtem Zustand regeneriert wird, auskristallisiert. Seiner Struktur nach erscheint ein solches Stärkekorn als Sphärokristall mit konzentrischen Schichten wechselnder Zusammensetzung. Da auch vollkommene Eiweißkristalle aus Chromatophoren in gleicher Weise auskristallisieren, kann die Frage, ob auch Holz als eine kristallinische Masse zu betrachten ist, oder etwa als Anhäufung von Niederschlagsmembranen aus amorpher Substanz[5]), zurzeit

1) F. Auerbach definiert in Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., 1906, Bd. I (Grundbegriffe): „Körper von homogener, aber stetig heterogener Beschaffenheit heißen Kristalle" (in Übereinstimmung mit Rieckes Definition). Dementsprechend äußert er sich über „Flüssige Kristalle", indem er die Emulsionshypothese bespricht: „Von seiten der Anhänger der Lehmannschen Anschauung ist darauf erwidert worden, daß die flüssigen Kristalle allerdings nicht mit festen Kristallen, wohl aber mit Kristallpulvern zu vergleichen sind. Es muß abgewartet werden, wie sich die Frage etwa noch weiter gestalten wird."

Demgegenüber möchte ich darauf hinweisen, daß ich stets flüssige Kristalle mit festen in Parallele gestellt und behauptet habe, daß alle denkbaren Übergänge zwischen denselben beobachtet werden können; sie mit Kristallpulvern zu vergleichen, ist mir nie in den Sinn gekommen, wohl habe ich aber sehr oft betont, daß man einen fließenden Kristall nicht als Aggregat von Kristalltrümmern betrachten könne, daß vielmehr die Definition des Kristallbegriffs, nach welcher nur homogene Kristalle „Kristalle" sein sollen, unhaltbar ist.

1) B. Weinberg, diese Zeitschr. 7, 832, 1906.

2) Zu den „typischen, plastischen, amorphen Körpern" rechnet Weinberg das Wachs, obschon ich bereits 1876 auf die Kristallisationseigentümlichkeiten von Wachs hingewiesen habe (Zeitschr. f. Krist. 1, 480, 1877). Dieses ist übrigens ein Gemisch verschiedenartiger Stoffe.

3) Abgebildet in O. Lehmann, Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens, Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1906, S. 14, Fig. 4.

4) Siehe O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 18, 457, 1890.

5) Gallerte, durch allmähliche Eindickung niedergeschlagener Tröpfchen infolge Entziehung des Lösungsmittels und Zusammenflockung derselben (Sedimentation aus kolloidaler Lösung) entstanden.

noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden.[1]) Hierzu müßte erst ein Lösungsmittel gefunden werden, aus welchem Holzsubstanz ohne chemischen Prozeß wachsen könnte. Bei allen unzweifelhaften Kristallen beobachten wir die Fähigkeit zu wachsen a) in ihrer Lösung beim Überschreiten der Sättigungskonzentration oder, was auf das gleiche hinauskommt, der Sättigungstemperatur, b) in ihrer Schmelze beim Überschreiten der Erstarrungstemperatur, c) in einem Gase beim Überschreiten der Kondensations-(Sublimations-) Temperatur, d) in einer anderen festen Modifikation beim Überschreiten der Umwandlungstemperatur. Für amorphe Körper gibt es solche ausgezeichnete Punkte sprungweisen Übergangs in einen andern Zustand nicht, sie erweichen allmählich und erstarren allmählich und aus Lösungen in Flüssigkeiten und Gasen scheiden sie sich nicht direkt aus, sondern zunächst als Nebel feinster Tröpfchen, die allmählich fest werden, in dem Maße als ihnen das Lösungsmittel entzogen wird. Meist sind sie aber mit flüssigen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen mischbar, so daß auch in diesem Fall eine allmähliche Eindickung der ganzen Lösung zu beobachten ist, ähnlich der allmählichen Erstarrung einer Schmelze.

Wenn Riecke (l. c. S. 25) weiter sagt, man könne die von mir beobachteten Körper als „anisotrope Flüssigkeiten" bezeichnen und „verbinde dadurch die an ihnen beobachteten Erscheinungen mit andern wohlbekannten", d. h. mit dem Auftreten von Anisotropie bei Körpern, welche solche nicht von Natur besitzen („gepreßte und gekühlte Gläser, bewegte Flüssigkeiten mit nicht zu kleiner Relaxationszeit, Körper mit elektrischer oder magnetischer Doppelbrechung"), so muß also dem entgegengehalten werden, daß solchen Körpern nicht die Fähigkeit zukommt, unter Erhaltung ihrer Anisotropie zu „wachsen". Selbst abgesehen von der (ja nur unter Zwang andauernden) Anisotropie können z. B. gewöhnliche Flüssigkeiten nicht wachsen wie Kristalle, sondern scheiden sich als nebelartige Anhäufung winziger Tröpfchen aus; es entstehen nicht vereinzelte große Tropfen, die allmählich im Volum zunehmen; selbst starke Erhöhung der Übersättigung erzeugt nur entsprechend mehr Kondensationskerne und große Tropfen resultieren ausschließlich durch Zusammenfließen von vielen kleinen, wie z. B. Regentropfen beim Herabfallen der oberen Tröpfchen durch die unteren Wolkenschichten. Eine absolut scharfe Grenze existiert allerdings nicht, wie ja auch der Mangel an Wachstumsfähigkeit bei den amorphen Körpern nach meinen Untersuchungsergebnissen lediglich darauf beruht, daß sie Gemische mehrerer Modifikationen sind, deren Gleichgewicht im allgemeinen durch Temperatur und Druck bestimmt ist. Wäre dies nicht der Fall, könnten wir alle Komponenten bis auf eine beseitigen, so würde, weil auch die Moleküle amorpher Körper anisotrop sind, molekulare Richtkraft auftreten, der Körper würde in einen Kristall übergehen und ebenso wachsen wie jeder andere Kristall. Daß die Moleküle wirklich anisotrop sind, geht hervor aus der erwähnten künstlichen Doppelbrechung durch mechanische, elektrische und magnetische Kräfte, die auf gleicher Ursache beruht wie die „erzwungene Homöotropie"[1]) bei Kristallen.

Weil also die von mir untersuchten trüben Schmelzen und trüben plastischen Stoffe anisotrop sind und die Fähigkeit haben, unter Beibehaltung ihrer Anisotropie, zu wachsen, müssen sie als kristallinische Flüssigkeiten bezeichnet werden, d. h. als Aggregate flüssiger Kristalle.

Man hat mir oft vorgeworfen, ich hätte statt der paradoxen Bezeichnung „flüssige Kristalle" die Bezeichnung „kristallinische Flüssigkeiten" wählen sollen, die ich übrigens bereits in meinen ersten Arbeiten[2]) neben der andern gebraucht habe. Da dieser Einwand sogar in allerneuester Zeit von hervorragenden Kristallographen gemacht wurde, sehe ich mich veranlaßt darauf hinzuweisen, daß die beiden Bezeichnungen keineswegs dasselbe bedeuten. Es wird niemandem einfallen, einen Zuckerhut einen Kristall zu nennen, er ist vielmehr ein Aggregat von Kristallen, eine kristallinische Masse. Aus gleichem Grunde kann man eine der fraglichen trüben Schmelze nicht flüssigen Kristall nennen, wie es allerdings in verschiedenen Abhandlungen geschieht, für welche ich nicht verantwortlich bin[3]), sie ist vielmehr eine kristallinische Flüssigkeit, bestehend aus regellos zusammengelagerten flüssigen Kristallen. Um die einzelnen Kristallindividuen zu trennen, muß man genau wie bei festen Kristallen, z. B. beim Züchten von Zuckerkristallen, ein Lösungsmittel zusetzen. Hierauf habe ich schon mit besonderem Nachdruck hingewiesen in meiner „Kristallanalyse"[4]), welche bezweckt, einen Stoff chemisch zu analysieren durch kristallographische Bestimmung der Kristallindividuen, aus welchen er besteht, mit Hilfe des Mikroskops. Auch bei kristallinischen Flüssigkeiten kann man die einzelnen Kristallindividuen auf diese Weise durch Zusatz eines Lösungsmittels isolieren und näher unter-

1) Über die Anisotropie von Muskelfasern usw. siehe Th. W. Engelmann, Sitz.-Ber. Berl. Ak. **39**, 694, 1906.

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 21, 35, 58, 84 und 232.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 427, 1890 u. Wied. Ann. **41**, 525, 1890.

3) Z. B. in F. Dreyer und Th. Rotarski, Zeitschr. f. phys. Chem. **54**, 353, 1906.

4) O. Lehmann, Kristallanalyse. Leipzig, W. Engelmann. 1891.

suchen. Beispielsweise zeigt Fig. 1 eine von D. Vorländer mittels des Zeißschen Apparates [1]) gemachte Aufnahme von flüssigen Kristallen des Paraazoxybromzimtsäureäthylesters [2]), welche erkennen läßt, daß solche Gebilde ebene Flächen und scharfe Kanten aufweisen können wie feste Kristalle.

Daß kristallinische Schmelzen, sofern die Kristalle nicht dem regulären System angehören wie die des Jodsilbers, trüb aussehen, ist durch die Brechung, Reflexion und Beugung des Lichtes an der Grenze der einzelnen Kristallindividuen bedingt. Aus gleichem Grunde ist ja auch ein Zuckerhut oder ein Paraffinblock nur durchscheinend, nicht durchsichtig. Derjenige, welcher nicht kristallinische Flüssigkeiten beobachtet, sondern flüssige Kristalle, wird bemerken, daß sie ebenso klar durchsichtig sind wie andere Kristalle.[3])

Bekanntlich hat das trübe Aussehen der kristallinischen Flüssigkeiten vielfach zu der Auffassung geführt, sie seien breiartige Mischungen zweier Stoffe oder Emulsionen einer Flüssigkeit in einer andern. Noch in neuester Zeit ist dieser Einwand wieder erhoben worden. In einem Bericht über den VI. internationalen Kongreß für angewandte Chemie, welcher vom 26. April bis 3. Mai 1906 in Rom stattfand und etwa 2000 Teilnehmer zählte, wird in der Zeitschrift für Elektrochemie 12, 431, 1906 folgendes mitgeteilt:

„Eine interessante Diskussion entspann sich auch über das Thema der flüssigen Kristalle. Hier brachte insbesondere Nernst eine interessante neuartige Auffassung dieser merkwürdigen Verbindungen zur Sprache, indem er annahm, daß die trübe Flüssigkeit aus einer Emulsion zweier begrenzt mischbarer, tautomerer Formen der betreffenden Verbindung bestehe, und hervorhob, daß diese Auffassung, so wenig sie vielleicht dem Gefühle der Wahrscheinlichkeit entspräche, doch den Vorzug habe, über alle bisher beobachteten Erscheinungen einwandfrei Rechenschaft geben zu können, während die Lehmann-Schencksche Auffassung, namentlich in bezug auf die optischen Eigenschaften, nicht das gleiche leisten könne. Von Doelter und Bruni wurde zwar die entgegengesetzte Auffassung von Lehmann und Schenck lebhaft verteidigt, da jedoch die Vorkämpfer beider Richtungen nicht anwesend waren, so konnte eine Einigung in der Streitfrage auch hier [1]) nicht erzielt werden."

Da die neue Nernstsche Theorie alle Erscheinungen, die bei den fraglichen Gebilden beobachtet wurden, besser erklären soll als die meinige [2]), so ist es schwer, die Behauptung in dem engen Raum einer Erwiderung zu entkräften, da die Zahl der beobachteten Tatsachen eine außerordentlich große ist.[3]) Indes genügt wohl auch eine Auswahl, um zu zeigen, daß Nernsts Behauptung in keiner Weise der wirklichen Sachlage entspricht.

1. Wie Fig. 1 zeigt, haben die flüssigen Kristalle im allgemeinen polyedrische Form. Wird ein frei schwebender Kristall beliebig deformiert, so nimmt er, sich selbst überlassen, alsbald wieder diese Polyederform an. Auch ein beliebig (z. B. kugelförmig) gestaltetes, aus dem Kristall herausgeschnittenes Stück würde von selbst durch die Wirkung der „Gestaltungskraft" wieder Polyederform annehmen.[4]) Nernsts Emulsionen müssten dagegen notwendig Kugelform annehmen, da keine Richtung vor der andern ausgezeichnet ist. Allerdings glaubt Quincke [5]),

1) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 1906, Nr. 32.

2) Sie entspricht fast ganz der schematischen Darstellung der flüssigen Kristalle des Paraazoxyzimtsäureäthylesters aus Xylol in meinem Buch: Flüssige Kristalle, S. 37, Fig. 31 u. 32.

3) R. Schenck, welcher in seinem Buch „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle", Leipzig, W. Engelmann, 1905, diesen Unterschied ebenfalls hervorhebt, teilt seine Schrift in zwei Teile, von welchen sich der erste (S. 1—122) mit den kristallinischen Flüssigkeiten oder Phasen beschäftigt, deren physikalisch-chemische Eigenschaften namentlich durch ihn selbst näher untersucht worden sind, während der folgende Teil (S. 122—153) den flüssigen Kristallen gewidmet ist. Leider kommt dies nicht genügend deutlich durch die Überschriften zum Ausdruck, im Text sind sogar die letzteren Untersuchungen (wie häufig in anderen Schriften) „optische" genannt, weil sie mit bewaffneten Augen ausgeführt sind, allerdings auch, weil sie sich zum Teil auf optische Erscheinungen beziehen. Ein berühmter Chemiker soll sich dahin ausgesprochen haben, er würde diese Untersuchungen als glaubhafte physikalische Untersuchungen anerkennen, wenn die Kristallindividuen „Kartoffelgröße" gehabt, somit mit freiem Auge sichtbar gewesen wären. Da dies nicht der Fall war, seien eben die Untersuchungen in das Gebiet der „Optik" zu verweisen, welches den Chemiker nicht berührt. Auch eine öffentliche Sammlung ersten Ranges, welche von mir flüssige Kristalle als Ausstellungsobjekt wünschte, wollte diese auf Grund eines Gutachtens hervorragender Physiker durchaus nur unter „Optik" einreihen, allenfalls unter „Mineralogie" — eine Einigung ist schließlich unterblieben —, ein Zeichen, welche merkwürdige Vorstellungen über das Wesen der flüssigen Kristalle noch heute verbreitet sind.

1) Dies bezieht sich wohl auf die Diskussion in Karlsruhe am 3. Juni v. J. (s. Zeitschr. f. Elektrochemie 50, 955, 1905), infolge deren die Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie (1. Vorsitzender Nernst) eine Kommission zur näheren Prüfung der Frage unter Vorsitz von J. H. van't Hoff einsetzte, zu welcher als Vertreter der Kristallographie P. v. Groth in München zugezogen wurde. Dieselbe soll im Mai 1908 Bericht erstatten.

2) Ich darf sie wohl als solche bezeichnen, da meine Arbeiten, durch welche der Begriff der „flüssigen Kristalle" eingeführt wurde, bereits 1889 erschienen sind, die ersten Arbeiten von Schenck („kristallinische Flüssigkeiten" betreffend) dagegen erst 1897.

3) Eine kurze Zusammenstellung derselben habe ich gegeben in dem Aufsatz: „Die Bedeutung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle für die Theorie der Molekularkräfte" im 19. Bd. der Verhandlungen des naturwissenschaftl. Vereins in Karlsruhe 1906, S. 106 u. ff.; ferner in der Schrift: „Flüssige und scheinbar lebende Kristalle, Anleitung zur Demonstration derselben und ihrer Beziehungen zu festen Kristallen", Eßlingen a. N., J. F. Schreiber. 1906.

4) Praktisch kann man die Kristalle allerdings nur (durch Andrücken des Deckglases) zerquetschen.

5) G. Quincke, Ann. d. Phys. 18, 72, Nr. 2, 1905.

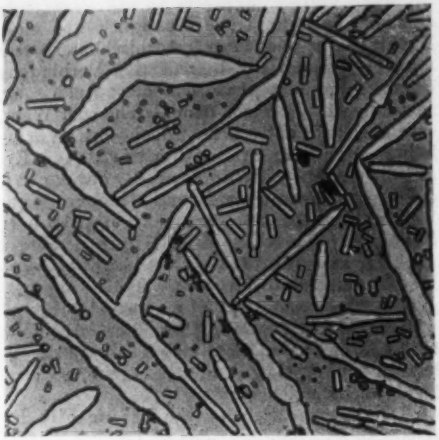


Fig. 1.

daß Emulsionen von schaumartiger Struktur eine Tendenz hätten, polyedrische Struktur anzunehmen, indem sich aus den gleich groß gedachten Tröpfchen regelmäßige Kugelhaufen bilden und Kristalle des regulären Systems als Kugelhaufen gedacht werden können. Indes gibt es ja außer dem regulären System noch zahlreiche andere (im ganzen 32 Klassen), und ein Grund dafür, weshalb z. B. im einen Fall ein Würfel, im andern ein Oktaeder entstehen sollte, läßt sich nicht angeben. Tatsächlich suchen sich solche Schäume stets zu Kugeln zu gestalten, soweit nicht die innere Reibung dies hindert und auch dies nur, wenn drei (nicht, wie angenommen, zwei) Flüssigkeiten, davon eine ein Gas, vorhanden sind. Die polyedrische Form wird also durch Nernsts Theorie nicht erklärt.

2. Die flüssigen Kristalle sind klar durchsichtig. Eine Emulsion könnte dies nur sein[1]), wenn die suspendierten Tröpfchen mindestens ultramikroskopisch klein wären, etwa so wie die Goldpartikelchen in Rubinglas. Da der Erfinder des Ultramikroskops, welcher sich sehr eingehend mit flüssigen Kristallen beschäftigt hat, solche Partikelchen darin nicht aufgefunden hat, müßten sie aber noch kleiner sein, derart daß sie sich selbst der ultramikroskopischen Beobachtung entziehen, d. h. der flüssige Kristall müßte ein regelmäßiges Aggregat einzelner Moleküle sein. Das ist aber gerade das, was Nernst bestreitet.

3. Die Kristalle der Fig. 1 verhalten sich als optische einachsige Prismen, d. h. sie brechen das Licht doppelt beim Durchgang quer zur Achse, nicht dagegen in der Richtung der Achse. Die Lage der Schwingungsrichtungen ist überall parallel bezw. senkrecht zur Achse. Wodurch in einer Emulsion Doppelbrechung entstehen soll, welches die Richtung der Achse sein soll, durch welche die Lage der Schwingungsrichtungen bestimmt ist, weshalb in der Richtung dieser Achse die Doppelbrechung fehlt, wie sich alle diese optischen Eigenschaften nach der Emulsionstheorie sogar besser (!) erklären sollen als nach der Theorie der flüssigen[1]) Kristalle, ist bedauerlicherweise bis heute ein Geheimnis geblieben.

4. Außer den polyedrischen Kristallen gibt es auch kugelförmige (Fig. 2 zeigt solche in

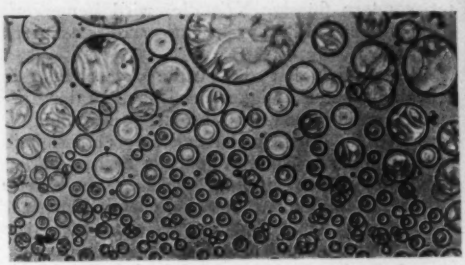


Fig. 2.

natura), welche deshalb Kugelform besitzen, weil ihnen die Gestaltungskraft fehlt. Aber auch diese zeigen Doppelbrechung, wodurch die optische Täuschung zustande kommt, es befinde sich in der Mitte ein dunkler Punkt. Dieser Punkt verschwindet, wenn man den Tropfen um 90^0 dreht und wird scheinbar durch eine Linse ersetzt. Es gibt also eine ausgezeichnete Richtung im Kristalltropfen. Welches ist diese Richtung in der kugelförmigen Emulsion? Trotz der Behauptung, die Emulsionstheorie biete eine bessere Erklärung, harrt die wissenschaftliche Welt bis heute vergebens auf Mitteilung dieser besseren Erklärung.

5. Sowohl die Kristalle der Fig. 1, wie auch die Kristalltropfen der Fig. 2 sind dichroitisch oder werden es bei künstlicher Färbung. Bei der Durchsicht in der Richtung der Symmetrieachse erscheinen sie in reinem Zustand farblos, quer dazu gelb. Im polarisierten Lichte erscheinen sie ebenso je nach der Lage der Schwingungsrichtung weiß oder gelb[2]) (Fig. 3). Dichroitische isotrope Flüssigkeiten oder Emulsionen von solchen würden das Interesse eines jeden theoretischen Optikers in höchstem Maße fesseln. Ungeachtet der Versicherung Nernsts,

1) Abgerechnet den unwahrscheinlichen Fall der Gleichheit beider Brechungsquotienten.

1) Früher rechnete ich allerdings diese fließenden Kristalle zu den festen.

2) Gelb erscheint in der Photographie grau.

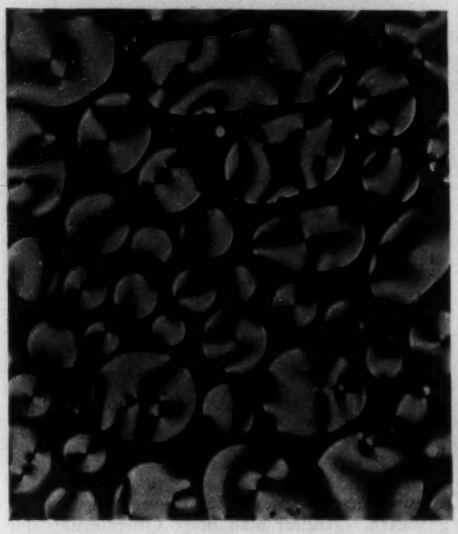


Fig. 3.

daß insbesondere die optischen Eigenschaften durch die Annahme isotroper Flüssigkeitströpfchen, welche in einer andern Flüssigkeit suspendiert sind, besser erklärt werden können, als durch die Annahme anisotroper Moleküle, ist näheres noch nicht publiziert. Warum nicht?

6. Zwischen gekreuzten Nicols verhalten sich die flüssigen Kristallprismen ganz wie feste einachsige Prismen. Bei den Kristalltropfen werden die weißen und gelben Felder durch schwarze Kreuze und Streifen getrennt. Ebenso bei größeren aus solchen Tropfen durch Zusammenfließen gebildeten zusammenhängenden Massen (Fig. 4). Auch der wohlgeübte Kristalloptiker wird sich vergebens klar zu machen suchen, wie eine Emulsion zu solchen Phänomenen Anlaß geben kann, ja besser (!) als eine kristallinische Flüssigkeit.

7. Fremde Beimischungen, z. B. Kolophonium, bringen überaus starke Drehung der Polarisationsebene bei den Kristalltropfen des Paraazoxylphenetols hervor, so daß die sonst schwarzen Kreuze und Streifen nicht schwarz, sondern farbig oder grau erscheinen (Fig. 5):

Fig. 5.

Fig. 4.

ferner auch Drehung der Richtung stärkster Absorption, mechanische Verdrillung der Struktur (Fig. 6) und konstante mechanische Rotation der Tropfen entgegen der Richtung des Uhrzeigers bei konstanter Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite; vor allem auch Bildung von Schichtkristalltropfen (Fig. 7) und die sonderbaren Erschei-

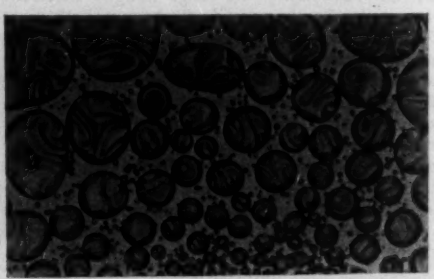


Fig. 6.

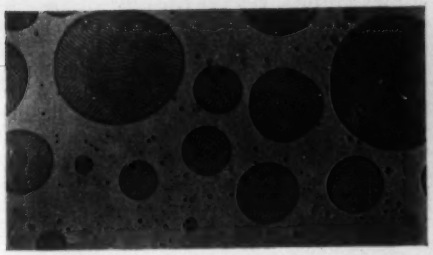


Fig. 7.

nungen bei den sog. Kristallwürmern.[1]) Wie erklärt alles dies die Emulsionstheorie? Man wird es wohl nie erfahren, obschon die Erklärung weit besser sein soll als die auf Grund der Annahme einer Störung der Molekularstruktur durch die fremde Einmischung, nämlich Herstellung wendeltreppenartiger Schichtungen wie bei Reuschs Glimmerkombinationen. Bei suspendierten Flüssigkeitströpfchen sind solche selbstverständlich ausgeschlossen.

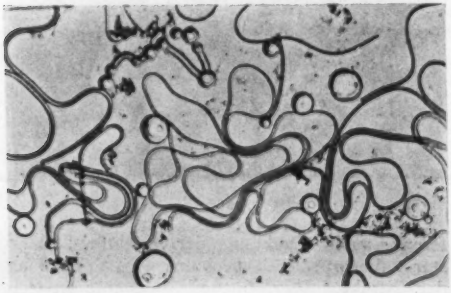


Fig. 8.

8. Durch die adsorbierende Wirkung des Glases kann Pseudoisotropie hervorgerufen werden, d. h. die optische Achse stellt sich überall mit Ausnahme der sog. „öligen Streifen" (Fig. 9) senkrecht zur Glasfläche, weshalb diese Felder zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheinen. Wie könnte dies bei Emulsionen geschehen, haben Flüssigkeitströpfchen auch eine Achse, die sich senkrecht zum Glas stellen kann? Gewiß nicht! Dennoch ist die Emulsionstheorie in der Lage, das Phänomen besser zu erklären, sie trägt nur Bedenken, zu verraten wie.

9. Dünne, vom Glas adsorbierte Schichten von Molekülen fester oder flüssiger Kristalle können die Struktur flüssiger Kristalle voll-

1) Fig. 8 zeigt solche von Paraazoxybromzimtsäureäthylester nach einer Photographie von Dr. Siedentopf.

Fig. 9.

kommen ihrer eigenen Orientierung entsprechend gestalten. Ändert man diese Orientierung der haftenden Moleküle durch Bestreichen mit einem festen Körper, so ändert sich entsprechend auch die Struktur der von ihnen beeinflußten flüssigen Kristalle. Bei der Umwandlung von Stoffen mit zwei flüssig-kristallinischen Modifikationen, wie z. B. Cholesterylcaprinat, kann die eine auf die andere orientierend einwirken, ja selbst bei der Erstarrung können flüssige Kristalle regelmäßige Orientierung der entstehenden festen Kristalle nach ihrer eigenen Struktur veranlassen. Wie könnten wohl Flüssigkeitströpfchen, die ja ringsum gleich beschaffen sind, einer solchen orientierenden Wirkung unterliegen oder selbst eine solche ausüben? Die Emulsionstheorie, welche alles besser erklärt, weiß die Antwort darauf, aber sagt sie nicht; ich vermag mir dieselbe nicht vorzustellen.

10. Der Magnetismus ändert die Doppelbrechung freischwebender Kristalltropfen von Paraazoxyanisol, indem er zunächst Drehung der Tropfen veranlaßt derart, daß ihre Symmetrieachse den Kraftlinien parallel wird, sodann Drehung der einzelnen Moleküle, d. h. der Auslöschungsrichtungen und zwar um so stärker, je weniger sie gegeneinander konvergieren (Fig. 10). Die alles besser erklärende Emulsionstheorie hat sich bisher nicht veranlaßt gesehen, ihre bessere Erklärung dieses Vorgangs, der auf Grund der Annahme anisotroper Moleküle dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten bereitet, bekannt zu geben. Der Elektriker wird gespannt sein zu erfahren, wie die isotropen kugelförmigen Tröpfchen einer Emulsion zu so sonderbaren Richtungsänderungen veranlaßt werden können.

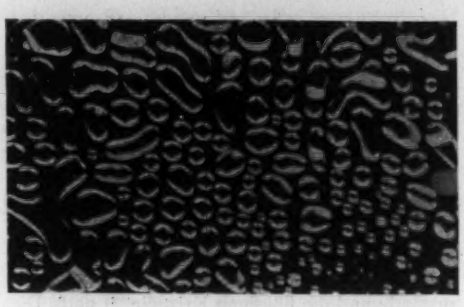


Fig. 10.

Diese kleine Auswahl möge genügen. In Nr. 493 des „Tag" vom 28. Sept. 1906 schreibt Herr Dr. H. Großmann: „Über die Theorie dieses Zwischenzustandes (!) zwischen fest und flüssig (die kristallinischen Flüssigkeiten) gehen die Ansichten heute noch sehr auseinander. So brachte z. B. die höchst interessante Diskussion auf dem internationalen Chemikerkongreß in Rom im Frühjahr dieses Jahres keine definitive Erledigung dieser Fragen." Auch die Stuttgarter Naturforscherversammlung, über welche Herr Großmann bei dieser Gelegenheit berichtet, soll eine solche nicht gebracht haben. (Zur Diskussion hat aber niemand das Wort verlangt, es wurde nur angefragt, ob die magnetischen Konstanten der Stoffe bereits bestimmt seien!) Daß die Nernstsche Hypothese sich kaum von Tammanns Emulsionstheorie unterscheidet, daß diese in verschiedenen Abhandlungen[1]), auf welche keine Antwort erfolgte, widerlegt ist, wird nicht erwähnt. Vorläufig, so wird hiernach das große Publikum, welches die Sache nicht prüfen kann, meinen, existieren flüssige Kristalle noch nicht, jedenfalls beweisen Lehmanns Arbeiten nichts, vielleicht werden wirklich flüssige später einmal entdeckt!

Riecke schließt seinen oben erwähnten Bericht: „Ich habe den Versuch gemacht, Kristallformen als stabile Gleichgewichtslagen aus den Wechselwirkungen elektrischer Polsysteme abzuleiten · · · ·[2]) Die hiermit angedeutete Möglichkeit berührt sich übrigens sehr nahe mit der Auffassung von Lehmann selbst[3]), sowie mit gewissen von Nernst geäußerten Anschauungen." Letzterer schien früher die Existenz flüssiger Kristalle als Konsequenz physikalisch-chemischer Anschauungen aufzufassen[1]) und auch H. Großmann reiht dieselben in einem Artikel im „Tag" Nr. 270 vom 30. Mai 1906 (ohne meinen Namen zu nennen) unter die Fortschritte der physikalischen Chemie ein. Dies ist aber nicht zutreffend, denn die Thermodynamik, deren Anwendung auf Chemie die physikalische Chemie ist, leitet nicht zum Begriff der flüssigen Kristalle, sie läßt vektorielle Eigenschaften, durch welche Kristalle charakterisiert sind, unberücksichtigt.[2]) Man bedarf dazu der Molekularhypothese, welche nach W. Ostwald[3]) für die physikalische Chemie entbehrlich ist.

Meine Ansicht über die Existenz flüssiger Kristalle harmoniert allerdings nicht mit vielen altgewohnten Vorstellungen, indes darf man auch nicht argwöhnen, es sei meine Absicht, alles umstürzen zu wollen. So wirft mir K. Fuchs[4]) vor, ich wolle die ganze Raumgittertheorie umstürzen, insofern ich darauf hinweise, „daß in einem fließenden Kristall das Raumgitter fortwährend zerstört wird, ohne daß der Körper deswegen seine Kristalleigenschaften verlöre". Er wolle daher „für die von O. Lehmann verworfene Raumgittertheorie sprechen". Derjenige, welcher meine Arbeiten genau kennt, weiß, daß ich niemals versucht habe, die Raumgittertheorie (in dem Sinne, daß die Moleküle eines homogenen Kristalls ein regelmäßiges Punktsystem bilden) zu bestreiten, die Kristallographie braucht nicht zu befürchten, daß die Anerkennung der Existenz flüssiger Kristalle sie der Möglichkeit berauben wird, die 32 Klassen homogener Kristalle aus den 32 regelmäßigen Punktsystemen abzuleiten, die flüssigen Kristalle gehören ja hinsichtlich ihrer Struktur zu den inhomogenen Kristallen. Nicht einmal den flüssigen Kristallen wird regelmäßige Molekularstruktur von mir aberkannt, weder während der Deformation, wobei infolge der „erzwungenen Homöotropie" die Molekülachsen, d. h. die Auslöschungsrichtungen, den Zug- bezw. Druckrichtungen parallel werden, noch nach der Deformation, nach welcher sich durch „spontane Homöotropie" die frühere Struktur automatisch wiederherstellt. Dagegen bestreite ich mit aller Entschiedenheit die Kontinuitätstheorie, die häufig ebenfalls kurz als Raumgittertheorie bezeichnet wird und recht gut durch das Gleichnis erläutert wird, welches Fuchs selbst anführt, nämlich: „Wenn man in eine flache runde Schüssel eine Lage Schrotkörner tut, dann wollen alle Körner wegen der sphärischen

1) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **50**, 955, 1905 und Ann. d. Phys. **20**, 77, 1906.

2) E. Riecke, Ann. d. Phys. **3**, 545, 1900.

3) Ich habe versucht (Molekularphysik **2**, 375, 393, Taf. 7, 1889 und Flüssige Kristalle 143, 1904) die Kristalle als Systeme knoteuförmig gestalteter Ströme, d. h. in knotenförmigen Bahnen sich bewegender Elektronen zu deuten.

1) W. Nernst, Theoret. Chemie 4. Aufl., Stuttgart 1903, S. 98 und O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 131.

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **17**, 728, 1905; F. Pockels, Centralbl. f. Min. 1906, 664.

3) W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 756, 1905.

4) K. Fuchs, Ann. d. Phys. **21**, 393, 1906 und Verh d. d phys Ges. **8**, 315, 1906.

Krümmung des Bodens nach der Mitte rollen. Die Schicht erstrebt also eine möglichst kleine Flächenausdehnung; als zögen die Kugeln, Molekülen gleich, einander an. Wenn man zur Erhöhung der Beweglichkeit die Schüssel dauernd in Vibration erhält, dann erscheint die Schicht sehr bald zusammengesetzt aus Feldern von dreieckig geordneten Kugeln, d. h. in irgendeinem Felde ist jede Kugel von einem Kranz von sechs Kugeln umgeben, und das ist offenbar die dichteste mögliche Lagerung. Das dreieckige Flächengitter ist uns das Analogon der Raumgitter der Kristalle, und unsere Kugelschicht ist jetzt also, bildlich gesprochen, kristallinisch. Nach längerem Vibrieren wird die Zahl der Felder immer kleiner, bis ein Feld alle übrigen Felder aufgezehrt hat: die Schicht ist durch Umkristallisieren zu einem Kristall geworden. Dabei nimmt die Schicht mehr oder weniger rein die Gestalt eines regelmäßigen Sechsecks an: das ist ihre Kristallform. Wenn wir die Ordnung immer wieder zerstören, indem wir den Finger durchziehen, rekonstruiert sich nicht nur das Dreiecksgitter, sondern auch die Sechseckform immer wieder; die Schicht gravitiert also nach dem Dreieckgitter und nach der Sechseckform, weil das das Gitter größter Arbeit ist; das ist aber eben die Erscheinung, die O. Lehmann für unmöglich zu halten scheint. Wenn man allmählich immer stärker schüttelt, dann verwirrt sich ziemlich plötzlich gleichzeitig die ganze Ordnung und die Schicht wird ausgesprochen kreisrund: der Kristall ist geschmolzen und zu einer Flüssigkeit geworden."

Daß ich die von mir selbst entdeckte Eigenschaft der spontanen Homöotropie (so nenne ich die automatische Wiederherstellung der regelmäßigen Molekularanordnung nach erfolgter Störung) für unmöglich halten sollte, wird wohl niemand glauben wollen; allerdings ist speziell die Struktur der Kristalltropfen keine homogene, die Moleküle sind nicht zu einem regelmäßigen Raumgitter geordnet, sondern in konzentrischen Kreisen um die Symmetrieachse herum. Diese Struktur, nicht das Raumgitter der homogenen Kristalle, stellt sich in den Kristalltropfen nach jeder Störung von selbst wieder her. Die Kräfte, welche die Wiederherstellung bewirken, mit der Gravitationskraft zu vergleichen und kurz von einem Gravitieren der Moleküle zu sprechen, halte ich dagegen für mindestens unzweckmäßig. Die Gravitationskraft nimmt mit der Entfernung ab, die Molekularkräfte nehmen umgekehrt, wie das Hookesche Elastizitätsgesetz zeigt, mit der Entfernung zu, ihre Wirkungsweise ist also eine ganz andere. In vollem Widerspruch mit meinen Vorstellungen steht aber die Annahme, daß bei genügend kräftiger Molekularbewegung die Ordnung gestört werden könne und der Körper dadurch in eine amorph-flüssige Modifikation übergehe. Ein solcher Übergang würde sich, wenn er überhaupt möglich wäre, wegen der verschiedenen Geschwindigkeit der Moleküle allmählich, nicht plötzlich vollziehen. In Wirklichkeit ist ein allmählicher Übergang einer kristallinischen in eine isotrope Flüssigkeit bis jetzt nicht bekannt geworden. Der beobachtete plötzliche Übergang erklärt sich nur durch plötzliche Änderung der Molekularkräfte, d. h. durch plötzliche Änderung der Moleküle selbst. Die Gründe dafür habe ich bereits so oft (z. B. in den Abhandlungen: „Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle"[1]) und „Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen"[2]) dargelegt, daß es mir unnötig erscheint, hier nochmals darauf zurückzukommen, um so weniger, als sie Herr Fuchs wenigstens für die polymorphen Modifikationen als zutreffend erachtet. Das „Schmelzen" entspricht im übrigen in allen Punkten dem Auflösen von Kristallen, das „Erstarren" der Bildung von solchen, ja es gibt Substanzen, bei welchen wir durch Zusatz verschiedener Mengen von Lösungsmittel einen kontinuierlichen Übergang der Sättigungstemperatur in die Erstarrungstemperatur herbeiführen können, z. B. Ammoniumnitrat, so daß die Auffassung der Erstarrung als Kristallisation der festen Modifikation aus der flüssigen durchaus gesichert erscheint. Die Ausdehnungsanomalien in der Nähe des Erstarrungspunktes, die Hofbildung um Kristalle in überkühlten Schmelzen, die Farbenänderungen in der Nähe des Erstarrungspunktes, wenn das Erstarrungsprodukt anders gefärbt ist als die Schmelze usw. sind weitere Gründe, die für diese Auffassung sprechen, welche unvereinbar ist mit der Kontinuitätstheorie, nach welcher die Moleküle im festen und flüssigen Zustand identisch sein sollen.

An anderer Stelle äußert sich K. Fuchs[3]) unter Bezugnahme darauf, daß ich die polyedrische Form zahlreicher flüssiger Kristalle erkläre durch Anisotropie der Expansivkraft, infolge deren einzelne Stellen der Oberflächenhaut stärker hervorgetrieben werden als andere, bis der dadurch geweckte Druck der Oberflächenspannung die Wirkung kompensiert: „In den Folgerungen kann der Theoretiker den Lehmannschen Entwickelungen kaum folgen. Da der Oberflächenspannungsdruck gegen den Kapillardruck verschwindend klein ist, könnte er nur verschwindend kleine Exzesse der Expansivkraft paralysieren; daß aber die Anisotropie der Expansivkraft eine verschwindend kleine wäre, scheint Lehmann kaum anzu-

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **20**, 77, 1906.
2) O. Lehmann, diese Zeitschr. **7**, 578, 1906. Siehe auch a. a. O. 722 u. 729.
3) K. Fuchs, Verh. d. D. phys. Ges **8**, 316, 1906.

nehmen. Ein zweites Bedenken möge folgendes Bild veranschaulichen. Denken wir uns den fließenden Kristall in einem homogenen Medium, das die Form eines kugelförmigen Tropfens hat, und in dem der fließende Kristall keine Oberflächenspannung hat. Dann steht der anisotropen Expansivkraft ein in allen Punkten, in jeder Richtung gleicher Kapillardruck entgegen, der von der Oberfläche des Tropfens stammt; die Exzesse der Expansivkraft in bestimmten Richtungen werden also nicht paralysiert. Was wird dann geschehen? Der Kristall müßte sich in diesen Richtungen fort und fort strecken; er müßte in einen Fadenstern auseinanderfahren, bis diese Strahlen sich gegen die Oberfläche des Tropfens stemmen und dort Protuberanzen erzeugen; erst dann wären die Exzesse der Expansivkraft paralysiert. Unmöglich ist diese Speichenbildung ja a priori nicht; es sprechen aber keine Erfahrungen für sie. Der Theoretiker müßte sich also der Lehmannschen Theorie der Formgravitation fließender Kristalle gegenüber reserviert verhalten."

Was den ersten Punkt anbelangt, so sei darauf hingewiesen, daß die Kristalltropfen (von Paraazoxyphenetol beispielsweise) gar keine Anisotropie der Expansivkraft zeigen, wie ich daraus schließe, daß sie vollkommen kugelförmig sind. Durch Beimischung von Cholesterylbenzoat kann man alle Übergänge zu ellipsoidischen und zweispitzig zylindrischen fließenden Kristallen erhalten, d. h. alle möglichen Abstufungen in der Anisotropie der Expansivkraft. Es liegt deshalb nicht der mindeste Grund vor anzunehmen, diese müsse stets so beträchtlich sein, daß sie nicht durch den Oberflächenspannungsdruck, welchen ich wohl auch zum Unterschied von dem vielleicht mehrere Tausend Atmosphären betragenden „Binnendruck" Kapillardruck genannt habe[1]), kompensiert werden könnte.

Was den zweiten Punkt anbetrifft, so ist allerdings die Speichenbildung a priori unmöglich; denn gäbe es eine isotrope Flüssigkeit, welche an der Grenze gegen die kristallinische die Oberflächenspannung Null hätte[2]), so wäre keine regelmäßige Anordnung der Moleküle an der Oberfläche eines in diese Flüssigkeit eingesenkten flüssigen Kristalls mehr möglich, da diese lediglich durch die Molekularkräfte an der Oberfläche bedingt wird, welche die Oberflächenspannung ausmachen. Nun sind aber gerade die Moleküle an der Oberfläche diejenigen, nach welchen sich die Orientierung aller übrigen richtet, d. h. mit der Oberflächenspannung verschwindet auch die regelmäßige Struktur des Kristalls und damit die Anisotropie der Expansivkraft, eine Speichenbildung kann unmöglich stattfinden.

(Eingegangen 21. November 1906.)

1) Die Bezeichnungen scheinen schwankend, so daß leicht Mißverständnisse eintreten können.

2) Eine solche Flüssigkeit kann es nicht geben, da nur isomorphe Kristalle in allen Verhältnissen mischbar sind, wie es das Verschwinden der Oberflächenspannung erfordert. Ein flüssiger Schichtkristall aus isomorphen Komponenten verhält sich aber naturgemäß wie ein einfacher.

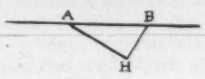
Über die durch seismische Wellen hervorgerufene Oberflächenbewegung.

Von Arthur Schuster.

In neueren Arbeiten über die Fortpflanzung von Erdbebenwellen wird Gewicht gelegt auf die Richtung der Oberflächenbewegung in den ersten Anläufen, weil man dadurch die Richtung der einfallenden Wellennormale zu bestimmen glaubt. Dies kann aber, wenn es überhaupt möglich ist, nicht auf so einfache Art geschehen, wie man es bisher angenommen hat. Ehe ich diese Bemerkung näher begründe, möchte ich jedoch auf eine Gleichung hinweisen, die Herr Prof. H. Benndorf auf indirektem Wege hergeleitet hat, die aber gar keines besonderen Beweises bedarf, da dieselbe nur ein Ausdruck für eine der fundamentalen Grundlagen der Wellenfortpflanzung ist. Die betreffende Gleichung lautet:

$$c\frac{dT}{d\Delta} = \cos e,$$

wo c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, e der Winkel zwischen der Wellennormalen und der Erdoberfläche und $d\Delta$ die in der Zeit dT von der Welle durchlaufene und auf der Erdoberfläche gemessene Strecke ist. Falls also AB (Fig.) die Erdoberfläche darstellt, AH die Wellenfront, HB die Wellennormale, so ist HBA der mit e bezeichnete Winkel. Die Gleichung sagt also nur aus, daß $HB = AB \cos e$.



Um auf die Hauptsache dieser Mitteilung zurückzukommen, so beruhen meine Einwendungen auf der Erwägung, daß man die an der Erdoberfläche reflektierte Welle mit in Rechnung ziehen muß, und zwar muß dies von Anfang an geschehen. Man darf nicht etwa glauben, daß der erste Stoß die Seismographen unabhängig von dem Einfluß der Reflexion in Bewegung setzt; denn diese ist durch gewisse Oberflächenbedingungen verursacht, denen gleich von Anfang an genügt werden muß. Vernachlässigt man z. B. die Änderung des auf die Erde wirkenden Luftdruckes, so zeigt das Prinzip der

Reaktion, daß der Druck direkt unter der Erdoberfläche konstant sein muß. Es folgt hieraus sogleich, daß Kondensationen an der Oberfläche überhaupt nicht zustande kommen können und hieraus folgt, daß die Verdichtung der einfallenden Welle immer durch die Verdünnung einer reflektierten Welle kompensiert werden muß. Nimmt man die Richtigkeit des optischen Reflexionsgesetzes an, und erinnert man daran, daß bei der Verdünnung die Bewegung in der der Wellenfortpflanzung entgegengesetzten Richtung stattfindet, so sieht man sogleich ein, daß die Bewegung an der Erdoberfläche normal zu derselben stattfinden muß, ganz unabhängig von der Richtung der einfallenden Welle. Trotzdem ist dieser Satz nicht ganz richtig, wie sich später herausstellen wird. Um aber das bisher Gesagte in mathematische Sprache zu kleiden und zugleich den Einfluß der etwa austretenden Luftwellen zu bestimmen, wollen wir eine ebene Welle betrachten, die nicht unbedingt periodisch zu sein braucht. Sie kann z. B. aus einem einzigen Verdichtungsstoß bestehen, der jedoch, wie die Theorie zeigt, notwendigerweise von einer Verdünnung gefolgt werden muß. Liegt die Wellennormale in der Ebene der xz und fällt die z-Achse mit der Normale der Erdoberfläche zusammen, so kann man die Oberflächenbedingung in der Form schreiben:

$$\frac{d\varphi_i}{dz} = \frac{d\varphi_e}{dz}$$

$$\varrho_i \frac{d\varphi_i}{dt} = \varrho_e \frac{d\varphi_e}{dt}$$

Hier bezeichnen φ_i und φ_e innere und äußere Geschwindigkeitspotentiale. Nun hat φ_i die Form:

$$f_1(\alpha x + \gamma z + ct) = f_2(\alpha x - \gamma z + ct),$$

wo das zweite Glied sich auf die reflektierte Welle bezieht. φ_e muß dann die Form haben:

$$f_2(\alpha x + \gamma_1 z + ct).$$

In den Lehrbüchern, welche die Reflexion und Refraktion der Wellen behandeln, wird gezeigt, daß α und c in allen Ausdrücken denselben Wert hat und es folgt, daß man die zweite Oberflächenbedingung, welche die Gleichheit des Druckes auf beiden Seiten der Fläche zum Ausdruck bringt, auch schreiben kann:

$$\varrho_i \frac{d\varphi_i}{dx} = \varrho_e \frac{d\varphi_e}{dx}$$

Ist Θ_i und Θ_e die Richtung der Verschiebung in der Erde bezw. in der Luft verglichen mit der Erdnormale, so ist:

$$\operatorname{tang} \vartheta_i = \frac{\frac{d\varphi_i}{dx}}{\frac{d\varphi_i}{dy}} = \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \operatorname{tang} \vartheta_e.$$

Hier ist Θ_e der Ausfallswinkel, der mit dem Einfallswinkel durch die Beziehung $c_1 \sin \vartheta_i = c_2 \sin \vartheta_e$ verbunden ist, wo c_1 und c_2 die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Innern der Erde und in der Luft bezeichnen. Man kann sich leicht überzeugen, daß bei den numerischen Verhältnissen, die in unserm Falle herrschen, ϑ_i nur äußerst wenig von Null verschieden sein kann, denn erstens ist das Verhältnis ϱ_1/ϱ_2 jedenfalls mehr als tausend, und zweitens ist bei dem von Benndorf gegebenen Werte von c_1 die Geschwindigkeit 16 mal größer in der Erde wie in der Luft; es muß also ϑ_e immer sehr klein sein. Nimmt man als extremen Fall an, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Oberflächenschicht nur so groß sei wie in der Luft und daß die Dichte derselben eins ist, so findet man, daß bei einem Einfallswinkel von 89° (gemessen wie in der Optik) die Richtung der Bewegung der Erdoberfläche einen Winkel von nur 3° mit der Normalen bildet. Unsere Rechnung beweist, daß man den Einfluß der Atmosphäre vernachlässigen kann und daß daher die zuerst gegebene Ausführung Gültigkeit besitzt und die Bewegung der Erde infolge der durch die Erde sich fortpflanzenden Wellen nur vertikal sein kann. Dies ist richtig unter den Bedingungen, die der Rechnung zugrunde liegen. Es ist aber stillschweigend angenommen, daß man es allein mit Kondensationswellen zu tun hat. Die genauere Untersuchung zeigt aber, daß, falls die Erde sich wie ein elastischer Körper verhält und auch in der Oberflächenschicht einer Formveränderung widersteht, bei der Reflexion immer eine Deformationswelle erzeugt wird, die sich an der Oberfläche entlang fortbewegt. Bei einem elastischen Körper gibt es nämlich noch Oberflächenbedingungen, welchen unsere Lösung nicht genügt. Dieselben sagen aus, daß an der Oberfläche die Tangentialkräfte im angrenzenden Medium gleich sein müssen, also in unserem Falle, daß die Tangentialkräfte an der Erdoberfläche null sind. Man erreicht die vollständige Lösung nur durch Einführung der von Rayleigh[1]) untersuchten Oberflächenwellen, welche also immer dann entstehen müssen, falls eine Verdichtungswelle auf eine Oberfläche trifft und dort reflektiert wird. Es wird wohl keine Schwierigkeiten haben, eine solche vollständige Lösung für den Fall homogener Wellen aufzustellen. Für das hier behandelte Problem könnte aber eine solche Lösung wohl kaum Anwendung finden, weil sie annimmt, daß der Wellenzug schon unendlich lange gedauert hat. Bei uns kommen aber gerade die ersten Anstöße in Betracht. Ob überhaupt eine Verdichtungswelle ohne begleitende Deformationswelle in einem Medium, in

1) Gesammelte Werke Vol. II, S. 441.

dem sich die Elastizitätskonstanten kontinuierlich ändern, möglich ist, bedarf auch noch eines besonderen Beweises, der wohl kaum geliefert werden kann.

Der Zweck der obigen Bemerkungen ist erreicht, wenn ich die Aufmerksamkeit der Sachverständigen auf die Schwierigkeiten gelenkt habe, die sich einer streng wissenschaftlichen Deutung der Richtung der ersten Anstöße einer seismischen Störung entgegenstellen. Man kann, soweit die bisherigen Untersuchungen gehen, aus derselben keine Schlüsse auf die Richtung der einfallenden Welle ziehen. Die Richtung der Störung hängt wohl von lokalen Verhältnissen stark ab; in der Oberflächenschicht selbst werden höchstwahrscheinlich Deformationswellen erzeugt, die von Ort zu Ort stark veränderlich sind. Falls die obige Betrachtung richtig ist, so folgt, daß die erste Phase der Erdbebenstörungen aus einer Überlagerung gebildet wird von durch die Erde dringenden Kompressionswellen und von Deformationswellen, die an der Oberfläche in der Nähe des Beobachtungsortes infolge der Reflexion entstanden sind.

Ich möchte betonen, daß es nicht in meiner Absicht liegt, eine vollständige Lösung des Problems zu geben, sondern nur auf die Unzulänglichkeit der früheren Behandlungsweise aufmerksam machen. Wenn also, meiner Meinung nach, die beobachtete Störungsrichtung vorderhand nicht zur Grundlage von theoretischen Erörterungen gemacht werden kann, so ist es trotzdem sehr wünschenswert, experimentell an verschiedenen Orten zu bestimmen, inwiefern sich Regelmäßigkeiten ergeben, die von lokalen Störungen unabhängig sind.

Schließlich will ich noch bemerken, daß trotz der theoretischen Schwierigkeiten, auf welche ich aufmerksam machen zu müssen glaubte, die Schlüsse, welche Herr Hans Benndorf aus seiner Untersuchung folgert, in gutem Einklang mit dem stehen, was man aus anderen Gründen erwarten könnte und daß die obige Einwendung den Wert seiner Abhandlung nicht in Abrede stellen soll.

(Eingegangen 25. November 1906.)

Bemerkung zu meiner Notiz [1]: „Über die Inversionstemperatur der Luft".

Von Otto Lummer.

In obiger Notiz schloß ich mit dem Satz: „Gleichwohl könnte auch dies auf einem Zufall beruhen und es bedarf erst weiterer Berechnungen für andere Gase oder experimenteller Bestätigungen, ehe die von mir gegebene Erklärung für die abstoßenden Molekularkräfte als richtig anzusehen ist." Meine Hypothese gipfelte in der Annahme, „ob die abstoßenden Molekularkräfte der Wasserstoffmoleküle nicht der hohen Molekulargeschwindigkeit zuzuschreiben sei, infolge deren beim Zusammenprall der Moleküle eine Ionisation stattfindet und, wenn auch nur für kurze Zeit, Elektronen frei werden. In solchem Fall müßten die positiv geladenen Moleküle gerade im Momente des Zusammenstoßes elektrische Abstoßung zeigen, welche Kraft der Massenanziehung entgegenwirkt. Bei der Inversionstemperatur würden sich dann beide Kräfte gerade das Gleichgewicht halten." Diese Hypothese suchte ich zu stützen durch Berechnung der Inversionstemperatur der Luft aus der Annahme, daß „bei ihr die mittlere molekulare Geschwindigkeit der Luftmoleküle gleich sein soll der mittleren molekularen Geschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle bei — 80° C" und erhielt für diese Temperatur 460° C, welche nahe mit der auf thermodynamischem Wege berechneten (500° C) übereinstimmt. Diese Übereinstimmung beruht nun tatsächlich auf einem Zufall, indem ich aus O. E. Meyers Gastheorie (I. Aufl. S. 47) einen Druckfehler übernommen habe. Rechnet man nach der richtigen Formel, so erhält man für die Inversionstemperatur der Luft nicht 460° C, sondern 2340° C. Damit ist die zweite meiner Annahmen, aus der Gleichheit der Molekülgeschwindigkeit auf die Inversionstemperatur zu schließen, illusorisch geworden, falls die thermodynamisch berechnete Inversionstemperatur (500° C) der Luft richtig ist, die meines Wissens bisher noch nicht experimentell geprüft worden ist. Experimentelle Studien über die Veränderung des Joule-Thomson-Effektes verschiedener Gase bei hohen Temperaturen habe ich in meinem Institute in Angriff nehmen lassen.

Unabhängig davon aber bleibt die von mir gemachte Hypothese bestehen, daß die Inversionstemperatur eines Gases und die abstoßende Kraft seiner Moleküle bei höherer Temperatur auf einer Ionisation beruhen soll. Inwieweit freilich die Geschwindigkeit der Moleküle bei dieser Ionisation heranzuziehen ist und wie sie von der Geschwindigkeit bezw. der Temperatur abhängt, das sind noch zu beantwortende Fragen, die erst aufgestellt werden dürften, nachdem meine Hypothese erwiesen ist. Ob ich diese freilich der Öffentlichkeit übergeben hätte, auch in der von mir gewählten, sehr einschränkenden und vorsichtigen Form, wenn jener Druck- und Rechenfehler nicht untergelaufen wäre, das ist eine andere Frage. Und wenn die falsche Formel mit der Formel für die Volumenausdehnung $v_t = v_o\ (1 + \alpha \cdot t)$ nicht identisch wäre, so wäre sie nicht von mir und wie ich weiß

1) Diese Zeitschr. **7**, 864—865, 1906.

auch von anderen so kritiklos aufgenommen worden. Denn wer sich mit der Abhängigkeit des Dopplerschen Prinzips von der Temperatur viel beschäftigt hat, weiß leider, wie langsam die Molekulargeschwindigkeit mit der absoluten Temperatur fortschreitet. Aber ich wiederhole: mit meiner Hypothese selbst hat die ganze Berechnung einen nur losen Zusammenhang. Warum soll gerade bei gleicher mittlerer Molekulargeschwindigkeit die Ionisation und damit die Inversionstemperatur gleich sein? Mindestens müßte man auch hier die Maxwellsche Verteilungsformel der Berechnung zugrunde legen. Aber all das ist verfrüht oder von nebensächlichem Interesse, solange meine Hypothese selbst noch in der Luft schwebt.

Zum Schluß betone ich nochmals, daß durch die Existenz einer Inversionstemperatur beim Wasserstoff die Frage nach der Wirkungsweise der Lindeschen Maschine endgültig erledigt und auf die innere Arbeitsleistung realer Gase zurückgeführt ist.

(Eingegangen 18. Dezember 1906.)

Über Umwandlungswärmen von Eisen.

Von H. Hort.

In einer experimentellen Arbeit „Über die Wärmevorgänge beim Längen von Metallen“ [1]) habe ich gefunden, daß chemisch nahezu reines Eisen verschiedene molekular-potentielle Energien besitzt, je nach seinen verschiedenen Strukturformen. Entsprechende Ergebnisse sind für verschiedene Strukturen von Gold und Silber bekannt. Vergl. das Tabellenwerk von Landolt und Börnstein, 3. Aufl., S. 158 und die dort angeführte Literatur.

Während der Nachweis der Umwandlungswärmen für die genannten Edelmetalle auf chemischem Wege geführt wurde, wurden die Untersuchungen für Eisen rein physikalisch durchgeführt.

In der genannten Arbeit war beabsichtigt, die Wärmevorgänge beim Längen von Metallen mit Beckmannthermometern zu untersuchen und mit Hilfe dieser Beobachtungen das Wesen des Längungsvorgangs selbst zu verfolgen.

Die Versuche wurden nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt. Einmal wurden rein qualitativ die Wärmevorgänge an drei verschiedenen Stellen des Versuchsstabes gleichzeitig mit Hilfe von Thermometern, die in kleinen Quecksilbergefäßen am Stab saßen, beobachtet und so die innere Natur des Fließvorgangs verfolgt. Das andere Mal wurde die beim Fließen auftretende Wärmemenge quantitativ genau in einem Wasserkalorimeter bestimmt und mit der aufgewendeten Längungsarbeit verglichen. (Bei den quantitativen Versuchen wurde auch eine Reihe elastischer Abkühlungsversuche gemacht.)

Zu den hier zu besprechenden Versuchen wurden Eisenstäbe benutzt, welche die Gußstahlfabrik von Friedr. Krupp Anfang 1903 dem Institut für angewandte Mechanik (früher technische Physik) in Göttingen geschenkt hat. Das Material ist außerordentlich homogen; es enthält nach Angabe der Gußstahlfabrik 0,10 Proz. Kohlenstoff, 0,11 Proz. Silicium, 0,11 Proz. Mangan, weniger als 0,01 Proz. Phosphor, 0,018 Proz. Schwefel, 0,034 Proz. Kupfer. Die Stäbe wurden im Werk roh abgeschmiedet; dann wurde ein Teil von ihnen ausgeglüht, während die übrigen ungeglüht blieben. Sie wurden dann im Institut auf die passenden Versuchsmaße abgedreht. (Außerdem wurden noch Stäbe von Bessemerstahl und Kupfer verwendet.)

Bei den qualitativen Versuchen (Dissertation, II. Teil) ergab sich aus dem ungleichmäßigen Ansteigen der Stabtemperaturen, daß das „Fließen“ (= unelastisches Nachgeben der Eisenstäbe gegen genügend hohe Zugbeanspruchungen) sich nicht gleichmäßig über den Stab ausdehnt, sondern vielmehr stoßweise an einzelnen Stellen einsetzt und dann wieder ganz aufhört bezw. in elastisches Anspannen übergeht. Aus dem „Zeittemperaturdiagramm“ scheint hervorzugehen, daß das Fließen zunächst an einem durch Zufälligkeiten bedingten Punkt des homogenen Stabes anfängt und sich dann von hier aus über die ganze Strecklänge fortpflanzt. Besonders feste Querschnitte können natürlich diese Ausbreitung von einem „Fließzentrum“ aus unterbrechen; es werden sich dann jenseits der festeren Stellen neue Fließgebiete bilden, die sich ausbreiten, bis sie mit den ersten Zonen zusammenstoßen; letztere waren unter Umständen währenddessen selbst in Ruhe.

Diese erste Fließperiode des anfangs homogenen Materials, die also unmittelbar auf das Gebiet des elastischen Längens folgt, kann man als die „labile“ [1]) bezeichnen.

Die labile Fließperiode unterscheidet sich wesentlich von der ihr folgenden, der stabilen, in welcher der nunmehr inhomogene, vektoriell aufgebaute Stab sich vollständig gleichmäßig weiterlängt.

Das verschiedene Verhalten des Stabes in der labilen und stabilen Periode, das sich übrigens auch deutlich in den Spannungsdia-

1) Göttinger Inauguraldissertation 1906; erscheint vollständig in den „Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens“. Verlag von J. Springer, Berlin.

1) Die Bezeichnung dürfte zuerst von Professor Dr. L. Prandtl im Wintersemester 1904/05 in einem Kolleg über „Festigkeitslehre“ angewendet sein.

grammen kundgibt, deutet schon auf eine starke Strukturänderung des Materials während des Fließens hin: Die Molekülgruppen werden beim elastischen Anspannen aus den stabilen Lagen minimaler potentieller Energie entfernt (Volumvergrößerung, entsprechend der elastischen Abkühlung während des Anspannens[1]), gelangen in labile Lagen maximaler potentieller Energie und gleiten schließlich — scheinbar explosionsartig — in neue stabile Lagen hinüber. Dabei nimmt das Metall neue Molekularkonstitutionen an, es ändert seinen kristallinischen Bau.

Diese Auffassung wird durch die bekannten Fließfiguren auf der Oberfläche der Metalle bestätigt. Vergl. A. Martens, Materialienkunde für den Maschinenbau I, S. 67 und Tafel I. Diese Fließfiguren deuten nämlich gleichfalls auf ein kristallinisches Umlagern der Molekülgruppen hin: ihre Entstehung — ein plötzliches Auftreten von feinen Strichen, die breiter werden und sich mit andern Strichen kreuzen, erinnert an die sonst bekannten Kristallisationserscheinungen, z. B. an die Bildung der Eisblumen an Fenstern. Auch die Umwandlung der feineren Maserungen dieser Eisblumen in gröbere Gebilde bei weiterem Frieren hat beim Fließen der Metalle ihr Seitenstück: die Fließfiguren verschwimmen beim weiteren Längen, die Oberfläche zeigt die gröberen Zeichnungen der „Fältelung", „Krispelung" usw. (Martens I, S. 68).

Aus diesen qualitativen Versuchen läßt sich schon schließen, daß „Umwandlungswärmen" bei den Strukturänderungen während des Fließens auftreten müssen.

Zur Untersuchung dieser Frage wurden die während des Fließvorgangs auftretenden Wärmetönungen in einem Wasserkalorimeter vermittels Beckmannthermometern gemessen und mit der mechanischen Arbeit verglichen, die zum Längen des Stabes aufgewendet wurde (Dissertation, III. Teil).

Hierbei ergab sich, daß durchschnittlich 90 Proz. der aufgewendeten Arbeit sich als Wärmeenergie („Reibungswärme" bei der Umlagerung der Molekülgruppen) wiederfinden, während 10 Prozent „latent" werden. Diese 10 Proz. sind ein Äquivalent für die Umwandlungswärme, die dem Übergang des Eisens in neue Strukturformen entspricht.

Die im einzelnen gefundenen Umwandlungswärmen sind sehr verschieden, je nachdem ob erstens der Versuchsstab nach dem Abschmieden geglüht oder nicht geglüht war (vergl. oben), und ob zweitens der Stab zum ersten Male gelängt wurde oder nach einem ersten Längungsversuch von neuem gelängt wurde. (Jeder Stab wurde in ein bis zwei Versuchen gelängt, bis er die bekannte Einschnürung zu zeigen begann.)

In der Dissertation ist der Zusammenhang zwischen der Größe der verschiedenen Umwandlungswärmen und den Spannungsdiagrammen dargelegt.

Im nachstehenden seien die latenten Wärmen in gr cal, bezogen auf 1 gr Eisen, zusammengestellt, wie sie für verschiedene Versuche mit einem geglühten (I) und einem ungeglühten (II) Kruppschen Eisenstab gefunden wurden.

Die Buchstaben *a*, *b* geben die Reihenfolge der Längungsversuche an den einzelnen Stäben an:

Versuch	Latente Wärme	
I *a*	0,0558 gr cal/gr	Stab geglüht
I *b*	0,0173 gr cal/gr	Stab geglüht
I *ab*	0,0231, gr cal/gr	
II *a*	0,0412 gr cal/gr	Stab ungeglüht
II *b*	0,0494 gr cal/gr	Stab ungeglüht
II *ab*	0,0906 gr cal/gr	

Zur Beurteilung der Größenordnung der gefundenen latenten Wärmemengen seien die für Gold und Silber bekannten Umwandlungswärmen hier angeführt (vergl. a. a. O.):

Gold: 0,0163 gr cal/gr,
Silber: 0,030 gr cal/gr.

Diese Werte entsprechen in der Größenordnung den für Eisen gefundenen Wärmemengen vollständig.

(Eingegangen 4. Dezember 1906.)

1) Vergl. Dissertation, S. 30 und Literaturverzeichnis 1 bis 3.

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Die Brennstoffökonomie unserer Wärmekraftmaschinen.

Von Wilh. Hort.

Bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit einer Wärmekraftmaschine spielt der Brennstoffverbrauch in der Mehrzahl der Fälle die ausschlaggebende Rolle. So ist denn die Entwicklung der Motorentechnik gekennzeichnet durch eine mit den konstruktiven Fortschritten verbundene stetige Verringerung des Energieverbrauchs. Über den gegenwärtigen Stand

der Dinge auf diesem Gebiete und die für die Zukunft sich bietenden Aussichten soll im folgenden berichtet werden.

Wesentliche Grundlage der Beurteilung aller Wärmekraftmaschinen ist der Carnotsche Satz, daß das Maximum der aus einer gegebenen Wärmemenge entwickelbaren mechanischen Arbeit durch die beiden Grenztemperaturen bestimmt ist, zwischen welchen sich die Umwandlung von Wärme in Arbeit vollzieht. Wir gelangen somit zu dem Begriff des thermodynamischen Wirkungsgrades und können nach Carnot schreiben:

$$\eta_{th} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (1)$$

wo T_1 und T_2 die obengenannten beiden Grenztemperaturen sind.

Dieser Satz sagt uns zunächst folgendes:

1. Der Wirkungsgrad ist von der besonderen Natur des wärmeübertragenden Körpers unabhängig.

2. Um einen möglichst guten Wirkungsgrad zu erzielen, muß die obere Temperatur des Prozesses so hoch, die untere so tief wie möglich gelegt werden.

Auf die Folgerung (1) wird später zurückzukommen sein, die Folgerung (2) zeigt sich deutlich an der Entwicklung der Dampfmaschine.

Watt und seine nächsten Nachfolger arbeiteten mit sehr niedrigen Dampfdrücken, etwa bis zu drei absoluten Atmosphären. Die obere Temperatur T_1 betrug also $133 + 273 = 406^0$ abs., während die untere $T_2 = 80 + 273 = 353^0$ abs. war. Der Carnotsche Wirkungsgrad jener ersten Maschinen würde sich demnach zu

$$\eta_{th} = \frac{406 - 353}{406} = 0{,}11$$

berechnen. Die Wattschen Maschinen erreichten nun diesen Ausnützungsgrad bei weitem nicht; begründet ist dies darin, daß der Carnotsche Satz die Anwendung eines ganz bestimmten umkehrbaren Kreisprozesses voraussetzt, den wir in unseren Dampfmaschinen aus thermischen und konstruktiven Gründen nicht durchführen können. Man hat deshalb der Beurteilung der Dampfmaschine andere Kreisprozesse zugrunde gelegt, die der Natur dieses Motors besser angepaßt sind. Die aus diesen besonderen Kreisprozessen, z. B. dem nach Rankine-Clausius, folgenden Wirkungsgrade lassen sich mit genügender Annäherung durch folgende Formel darstellen

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\left(1 - \frac{c}{r} f(T_1, T_2)\right). \qquad (2)$$

Der erste Faktor ist wieder der Wirkungsgrad des zwischen den gleichen Temperaturen arbeitenden Carnotschen Prozesses, während der zweite Faktor neben den Temperaturen T_1 und T_2 noch von der spezifischen Wärme c und der Verdampfungswärme r des übertragenden Körpers abhängig ist. Die Formel ist ein Beweis dafür, daß zunächst der Carnotsche Wirkungsgrad maßgebend ist; eine Maschine mit gutem Carnotschen Wirkungsgrad hat immer Aussicht, einen guten wirklichen Wirkungsgrad zu haben.

Es war daher nur natürlich, daß alle Verbesserungsbestrebungen auf dem Gebiete der Wärmekraftmaschinen darauf gerichtet waren, die Temperaturgrenzen T_1 und T_2 auseinander zu ziehen.

Zunächst ging man mit Vergrößerung der Dampfspannung und so mit Erhöhung von T_1 vor. In der Mitte des 19. Jahrhunderts hatte man Dampfdrücke von 6 bis 7 Atm.; heute arbeiten normale Großdampfmaschinen mit 10 bis 12, Lokomotiven mit 13 bis 15, Torpedobootsmaschinen mit 17 und Serpolletmotore für Automobile mit 20 Atmosphären Anfangsspannung. Leider ist der hiermit erzielbare Gewinn bei höheren Drücken als etwa 10 bis 12 Atmosphären für stationäre Maschinen nicht mehr erheblich, da das Anwachsen der Temperatur mit steigendem Druck sich mehr und mehr verlangsamt, so daß man in bezug auf die Materialstärken namentlich der Dampfkessel bald an die Grenze der Wirtschaftlichkeit herankommt. Man kann daher sagen, daß es nicht rätlich ist, bei gesättigtem Dampf über 14 Atmosphären und damit über 194° C hinauszugehen.

Ziemlich gleichzeitig machte man auch Fortschritte in der Herabziehung der unteren Temperatur T_2 des Dampfmaschinenprozesses durch Verbesserung des Kondensators. Heute baut man Luftpumpen, welche bequem ein Vakuum von 0,2 Atmosphären entsprechend einer Temperatur $T_2 = 56 + 273$ halten können. Es würde nicht schwer sein, noch weiter mit dem Kondensatordruck herabzugehen, etwa auf 0,1 Atmosphäre; aber bald kommt man auch hier an die Grenze der Wirtschaftlichkeit, da der Arbeitsbedarf der Luftpumpe sowie die infolge der Vergrößerung des Dampfvolumens notwendig werdende Verteuerung der Arbeitszylinder schnell den erzielbaren Gewinn übersteigen.

Um das Temperaturgefälle der Dampfmaschine noch weiter zu steigern, mußten andere Wege beschritten werden.

Hier war es zuerst Hirn, der sich 1857 die Aufgabe stellte, die obere Temperatur T_1 durch Überhitzung zu erhöhen. Seine Bemühungen scheiterten indessen an der Unbrauchbarkeit der damaligen Schmieröle für hohe Dampftemperaturen. Erst nachdem es gelungen war, in den hochsiedenden Rückständen der Petroleumdestillation brauchbare Schmieröle her-

zustellen, wurde es möglich, die Überhitzung des Dampfes praktisch zur Anwendung zu bringen. Die obere so erreichbare Temperaturgrenze liegt etwa bei 400° C, doch geht man in der Praxis selten so weit. Es hat sich nämlich gezeigt, daß neben dem durch die Temperaturerhöhung erzielbaren theoretischen Gewinn eine Eigenschaft des überhitzten Dampfes besonders wichtig ist, nämlich die schlechte Leitfähigkeit für Wärme. So kommt es, daß bei überhitztem Dampf die Verluste infolge von Kondensation im Zylinder nahezu verschwinden, mit anderen Worten, die Zylinderwandungen praktisch adiatherman werden. Und um dies zu erreichen, genügen Dampftemperaturen von 360° C.

Gehen wir nun zur Besprechung der Wärmeökonomie wirklich aufgeführter Maschinen über, so muß zunächst noch eines nachgeholt werden. Mit Rücksicht darauf, daß die Wärmeenergie unseren Dampfmaschinen in Gestalt von Kohle zugeführt wird, hat man sich daran gewöhnt, die Ökonomie einer Dampfmaschine dadurch zu kennzeichnen, daß angegeben wird, wieviel Wärmeeinheiten (WE) der Kesselfeuerung zugeführt werden müssen, um an der Welle der Maschine eine Pferdekraftstunde entsprechend 636 Cal zu gewinnen. Auf diese Weise werden ohne weiteres miteinander vergleichbare Zahlen gewonnen, die zudem auch sofort auf Kohle umgerechnet werden können, indem man einen Brennstoff von 7500 Cal/kg Heizwert zugrunde legt.

Der theoretische Wirkungsgrad der Wattschen Maschine war, wie oben angegeben, $\eta_{th} = 0{,}11$; dieser Zahl würde ein theoretischer Wärmeverbrauch von 5780 Cal/PSh entsprechen. Die moderne Maschine, die zwischen 400° C und 40° C arbeitet, würde ein η_{th} von 0,54 und einen Wärmeverbrauch von 1190 Cal/PSh aufweisen. Wie die Sache in Wirklichkeit steht, zeigt folgende historische Darstellung (Fig. 1).

Die Vorgängerinnen der Wattschen Maschine, die Pumpen von Savery und Newcomen zeigen ganz ungeheuerliche Verbrauchszahlen; Watts Balanciermaschinen verbrauchten ungefähr zehnmal soviel Kohlen, als sie theoretisch gesollt hätten und die modernen Großmaschinen leisten nur den dritten bis vierten Teil von dem, was man von ihnen erwarten sollte.

Im einzelnen lassen sich die Kolbenmaschinen der Neuzeit nach folgenden Gesichtspunkten beurteilen. Im wesentlichen kommen als normale Betriebsdampfmaschinen in Betracht:

1. gewöhnliche Dampfmaschinen stehender oder liegender Anordnung mit gesondert aufgestelltem Kessel in Einheiten bis 6000 PS;

2. Lokomobilen, bei denen die Maschine auf den Kessel montiert ist, in kleineren Ausführungen bis etwa 400 PS.

Bei beiden wendet man Überhitzung an, indem man die vom Kessel abziehenden Heizgase ein vom Kesseldampf durchströmtes Röhrensystem umspülen läßt. Wolfsche Heißdampflokomobilen gehen hier bis 360° C. Neuerdings

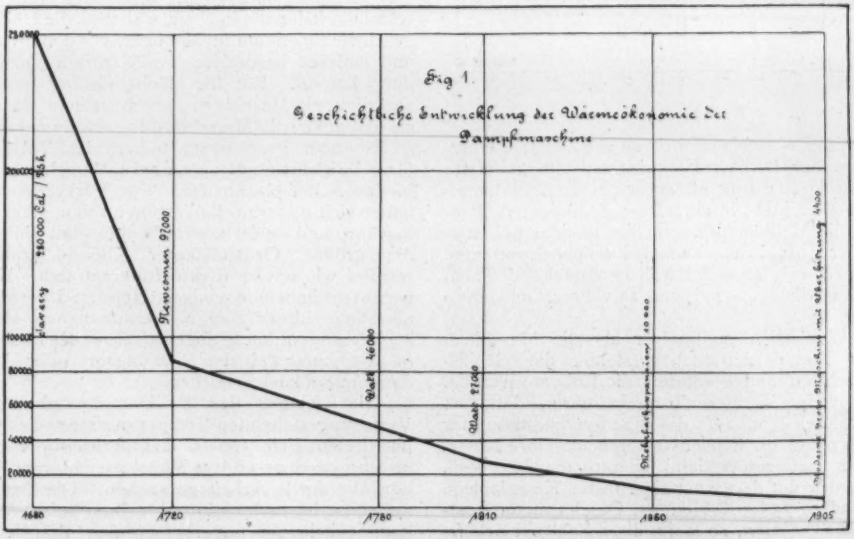


Fig. 1.

ist Wolf auch bei kleineren Typen von 20 PS an mit bestem Erfolge dazu übergegangen, die Rauchgase noch zur Überhitzung des vom Hochdruckzylinder in den Niederdruckzylinder eintretenden Dampfes zu benutzen; es sind die Wolfschen Lokomobilen mit doppelter Überhitzung. Den Wärmeverbrauch der modernen Großdampfmaschine kann man auf 4400 WE/PSh im Minimum veranschlagen; einen derartigen Wirkungsgrad zeigt z. B. (Fig. 2) die von der

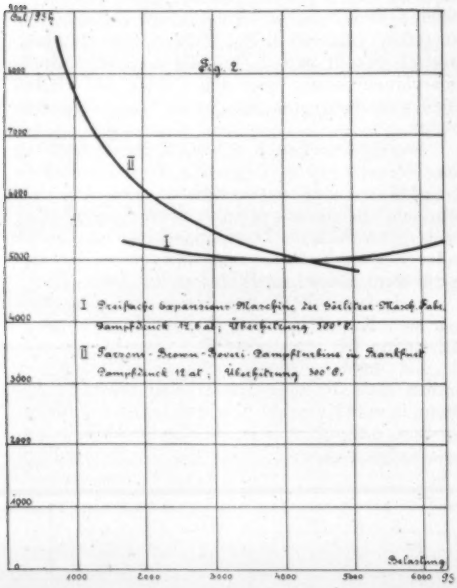


Fig. 2.

Görlitzer Maschinenfabrik an die Zentrale Oberspree der Berliner Elektrizitätswerke gelieferte Maschine. Etwas günstiger als die Großdampfmaschine steht infolge ihrer gedrungenen Bauart die Heißdampflokomobile da, die bei doppelter Überhitzung auch bei kleinen Leistungen (60 PS) mit 4200 WE/PSh entsprechend einem Gesamtwirkungsgrad von 15,5 Proz. auskommt (Fig. 4b).

Wesentlich ungünstiger als die Maschinen mit bester Ausnützung stehen die Schiffsmaschinen und besonders die Lokomotiven da. Begründet ist diese Tatsache darin, daß man mit Rücksicht auf die Raumverhältnisse der Fahrzeuge die Betriebsmotoren und ihre Kessel ganz außerordentlich überanstrengen muß. Werden auf dem Rost einer festen Kesselanlage stündlich 75 kg Kohlen pro Quadratmeter Rostfläche verfeuert, so steigt diese Zahl bei Schiffskesseln auf etwa 140 kg und bei Lokomotiven auf 500 kg. Dementsprechend verlassen die Heizgase den Kessel mit Temperaturen von 250, 400 und 600° C. Auch dadurch, daß man bei den beweglichen Maschinen selbst auf wärmetechnisch nicht vollwertige Steuerungen angewiesen ist und diesen eine weniger aufmerksame Bedienung zuteil werden lassen muß, entstehen Verluste. Bei den Lokomotiven kommt dann noch als besonders schwerwiegend der Mangel einer Kondensationseinrichtung hinzu. So muß man bei Schiffsmaschinen mit einem Wärmeverbrauch von 5500 Cal/PSh und bei Lokomotiven mit 7000 Cal/PSh rechnen.

An die Kolbendampfmaschine schließt sich sogleich die Dampfturbine an. Trotz der kurzen Entwicklungszeit, die dieser Motor erst hinter sich hat, ist er der Dampfmaschine hinsichtlich der Wärmeausnützung sehr nahe gekommen, wenigstens bei größeren Einheiten. Wie die Fig. 2 zeigt, sind die Wärmeausnützungen der oben schon genannten Görlitzer Maschine und der 5000 PS Brown-Boveri-Dampfturbine des Frankfurter Elektrizitätswerks bei voller Belastung praktisch gleich. Nur einen Nachteil zeigt die Dampfturbine gegenüber der Konkurrentin: bei niedrigen Belastungen ist der Wirkungsgrad der Dampfturbine bedeutend ungünstiger als der der Dampfmaschine. Dieser Umstand steht der Verwendung der rotierenden Maschine auf Kriegsschiffen noch hinderlich im Wege. Hier verlangt man von den Antriebsmaschinen für gewöhnlich nur die Marschleistung, d. h. große Reisestrecken werden zum Zweck der Kohlenersparnis mit einer kleineren Geschwindigkeit zurückgelegt, während die Höchstgeschwindigkeit nur im Manöver, vor dem Feinde und anderen besonderen Anlässen zur Verwendung kommt. Für die Höchstleistung müssen natürlich die Maschinen berechnet sein und da sie dann für die Marschleistung ungünstig sind, so ist man gezwungen, neben den Turbinen für volle Fahrt noch sogenannte Marschturbinen in das Schiff einzubauen. Für Verkehrsschiffe haben sich dagegen die Turbinen schon glänzend bewährt und es ist außer Zweifel, daß sie sich die großen Ozeandampfer ebenso erobern werden wie unsere Elektrizitätszentralen. Kleinere Turbinen von einigen Hundert PS stehen allerdings hinter den Kolbenmaschinen etwas zurück und es muß abgewartet werden, ob sie in absehbarer Zeit den Wirkungsgrad der Heißdampfmaschinen erreichen.

Die Kleinheit des der Dampfmaschine zur Verfügung stehenden Temperaturintervalles von im besten Fall 320° C hat frühzeitig Veranlassung gegeben, andere Mittel zur Umwandlung von Wärme in Arbeit zu suchen. Die Dampfmaschine ist und bleibt trotz ihrer hohen Vollkommenheit ein unverbesserlicher Wärmeverschwender, indem sie bei dem Übergang der

Wärme von den Kesselbeizgasen an das Kesselspeisewasser einen ungeheuren Temperatursprung erforderlich macht, der den Verwandlungswert der auf dem Rost entwickelten Wärme sofort ohne Arbeitsleistung erheblich herabdrückt. Hat eine zwischen 360° und 40° C arbeitende Maschine einen Carnotschen Wirkungsgrad von 51 Proz., so würde der in den Heizgasen vorhandene Verwandlungswert bei einer mittleren Heizgastemperatur von 800° bei derselben unteren Temperaturgrenze etwa 80 Proz. sein. Diese Erkenntnis führte zu Versuchen, den nur Wärme übertragenden Zwischenkörper Dampf vollständig auszuschalten und die Wärmeentwicklung mit der Umwandlung zu vereinigen, d. h. den Verbrennungsprozeß in den Arbeitszylinder der Maschine selbst zu verlegen: man kam zur Verbrennungskraftmaschine. Naturgemäß benutzte man als Brennstoff zunächst nicht Kohle, sondern das bequemere Leuchtgas. Die erste ernsthaft zu nehmende Maschine war die Lenoirsche vom Jahre 1860, die wegen ungeheuren Ölverbrauchs bald in Vergessenheit geriet. Wirtschaftlicher arbeitete schon die Flugkolbenmaschine von Otto und Langen 1867; sie fand eine große Verbreitung wegen ihres sparsamen Gasverbrauchs. Ihre heutige Bedeutung erlangte die Leuchtgasmaschine aber erst mit Erfindung des Viertaktprozesses, der für alle modernen Verbrennungskraftmaschinen vorbildlich geworden ist. Dieser Prozeß vollzieht sich nach Fig. 3

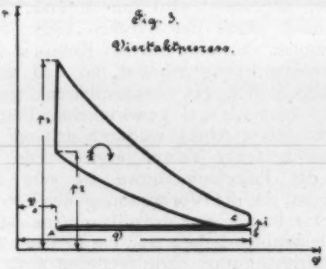


Fig. 3.

so, daß der Arbeitszylinder ein explosibles Gasluftgemisch a beim Drucke p_1 von bis b ansaugt und dann von p_1 auf p_2 komprimiert. Der Kompressionsenddruck p_2 wird in der Kolbenumkehr erreicht; im gleichen Moment wird das Gemisch zur Entzündung gebracht, wodurch eine äußerst rasche Drucksteigerung bei annähernd konstantem Volumen von p_2 auf p_3 eintritt. Es folgt darauf unter Arbeitsleistung ungefähr adiabatische Expansion auf den Druck p_4. Durch Auspuff in die Atmosphäre und Ausschieben der Gase aus dem Zylinder von c bis a wird der Anfangsdruck p_1 wieder hergestellt und das Viertaktspiel beginnt von neuem. Sehr wichtig für diesen Prozeß ist die Kompression, von welcher die Wirtschaftlichkeit der Gasmaschine in hohem Maße abhängig ist; dies drückt sich im Wirkungsgrade aus, der unter der Voraussetzung, daß der Prozeß genau zwischen zwei Isoplethen und zwei Adiabaten verläuft, lautet

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\varkappa - 1}.$$

Man geht heute mit der Kompression bis dicht an den Entflammungspunkt des Gasgemisches heran, d. h. bis zu 5 bis 8 Atmosphären bei Gasen mit einem Heizwert von über 3000 Cal/cbm und auf 8—15 Atmosphären bei Gasen von unter 3000 Cal/cbm. Neuere Leuchtgasmaschinen arbeiten mit einem Gasverbrauch von 0,44 cbm/PSh entsprechend einem wirtschaftlichen Wirkungsgrad von 0,29 oder einem Wärmeaufwand von 2200 WE/PSh. Dies gilt für ein Gas von 5000 Cal/cbm Heizwert.

Der hohe Preis des Leuchtgases führte bald zu Versuchen, billigeres Kraftgas direkt aus Kohle zu erzeugen. Die ursprünglichen Generatoren verlangten zur Vergasung beste Kohle, sogenannte Anthrazite resp. Koks und erzeugten ein Kraftgas vom Heizwert 1100 bis 1300 WE/cbm, wobei ein Wirkungsgrad des Generators von 0,85 erzielt wurde. Die zugehörige Gaskraftmaschine hat entsprechend dem geringeren Heizwerte des Kraftgases einen etwas kleineren Wirkungsgrad als die Leuchtgasmaschine; im besten Falle wird 0,25 erreicht. Der Gesamtwirkungsgrad einer Kraftgasanlage beträgt daher nicht mehr als 0,22 entsprechend einem Wärmeverbrauch von 2900 WE/PSh.

Die weitere Entwicklung der Generatoren hat dann dazu geführt, auch Braunkohlen wirtschaftlich zu vergasen. Die Gasmotorenfabrik Deutz garantiert für solche Anlagen Wärmeverbrauche von 4000 WE/PSh, d. h. ein $\eta = 0{,}16$.

Ganz neuerdings haben die Generatoren von Johns, Duff und Morgan auch die Vergasung von ganz minderwertigen Brennstoffen wie Klaubeberge (30 Proz. C und 70 Proz. unverbrennliche Substanz) und Klärschlamm vom Kohlebreireinigungsverfahren städtischer Kanalisationen, sowie die Vergasung von Rohkohle ermöglicht. Namentlich der Generator von Morgan arbeitet sehr wirtschaftlich mit über 86 Proz. Wirkungsgrad und liefert ein ziemlich hochwertiges Gas von 1300 Cal/cbm Heizwert, wodurch man auf ein $\eta = 0{,}23$, d. h. auf einen Wärmeverbrauch von 2700 WE/PSh kommt.

In größter Ausdehnung aber finden die Gasmaschinen seit 10 Jahren Anwendung im Hüttenbetriebe. Die Hochöfen erzeugen für jede Tonne Roheisen, welches erblasen wird,

ca. 6000 cbm Gichtgas von 850 bis 1150 WE/cbm Heizwert. Von dieser gewaltigen Energiemenge wird die größere Hälfte zur Vorwärmung des Gebläsewindes verwendet, 2500 cbm Gas bleiben jedoch für motorische Zwecke verfügbar. Ein mittlerer Hochofen, der etwa 100 t Roheisen pro Tag liefert, ist imstande, daneben noch eine 3000pferdige Gasmaschine zu treiben. Diese Arbeitsmenge aber genügt bequem, um sämtliche von dem Hochofen abhängigen Betriebe, wie Gebläse, Pumpen, Stahlwerk und Walzwerk zu versorgen.

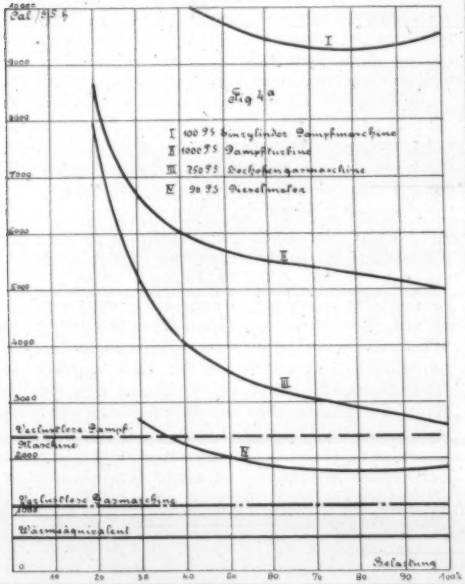


Fig. 4a.

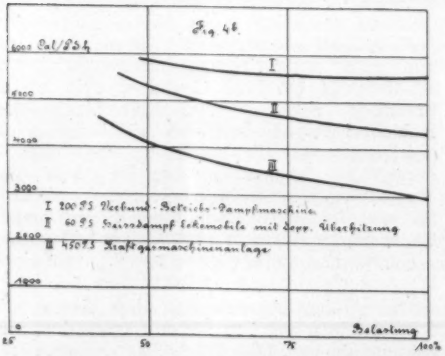


Fig. 4b.

Nach Überwindung vieler Schwierigkeiten ist nun heute die Hochofengasmaschine ein wärmetechnisch vorzüglich arbeitender Motor geworden; es sind Wärmeverbrauche von 2700 Cal/PSh entsprechend einem Wirkungsgrad von 0,23 keine Seltenheit (vergl. Kurve III in Fig. 4a).

Einen übersichtlichen Vergleich der Wirtschaftlichkeit von Dampfmaschine und Gasmaschine liefert neben den Wärmeverbrauchszahlen die bildliche Darstellung der „Wärmebilanz" Fig. 5 und 6, die ohne weiteres verständlich sein dürfte.

Dampf- und Gaskraftmaschine sind heutzutage die wichtigsten Erzeuger mechanischer Arbeit. Neben ihnen sind noch Maschinen anderer Art, die sich in ihrer Arbeitsweise der Gaskraftmaschine nähern, zu größerer Bedeutung gelangt: die Petroleum-, Benzin- und Spiritusmotore. Sie haben das Gemeinsame, daß sie mit flüssigen Brennstoffen betrieben werden. Von diesen kommen wesentlich folgende Gruppen in Betracht:

1. Destillationsprodukte des Rohpetroleums: Benzin, Ligroin, Petroleum mit einem Heizwert von 10300 Cal/kg.

2. Destillationsprodukte des Steinkohleteers: Benzol, Ergin; Heizwert = 9500 Cal/kg.

3. Destillationsprodukte des Braunkohlenteers: Solaröl, Paraffinöl; Heizwert 10000 Cal/kg.

4. Spiritus. Heizwert 5500 Cal/kg.

Wärmetechnisch bieten die Motore gegenüber der Gasmaschine keine neuen Gesichtspunkte; allgemein wird der normale Viertakt verwendet. Eine Besonderheit bietet nur der Bankimotor, der während der Kompression mit Wassereinspritzung arbeitet, so daß die Verdichtung höher (15 Atmosphären) getrieben werden kann als bei gewöhnlichen Petroleummotoren (bis 5 Atm.), wodurch sich ein kleiner wärmetechnischer Vorteil ergibt. Die Bedeutung der Petroleummotore ist sehr zurückgegangen, da die Verbrennung des Petroleums im Motor immer eine unvollkommene ist. Das Feld behauptet haben nur die Benzin-, Benzol- und Spiritusmotore. Die letzteren sind gegenüber den beiden ersten Arten wärmetechnisch im Vorteil, da beim Spiritus höhere Verdichtungsgrade gewählt werden können. Sein Wärmeverbrauch geht bis auf 2200 Cal/PSh herunter, während jene höchstens 2700 Cal/PSh erreichen. Ausgeführt werden diese Maschinen in Einzelleistungen bis zu 25 PS; sie sind wesentlich in den Betrieben des Kleingewerbes in Verwendung.

Die Erkenntnis, daß die Höhe der Kompression einen wesentlichen Einfluß auf die Brennstoffausnützung habe, hat vor einem Jahrzehnt zum Dieselmotor geführt. Diesel verließ den bisherigen Weg, ein explosibles Ge-

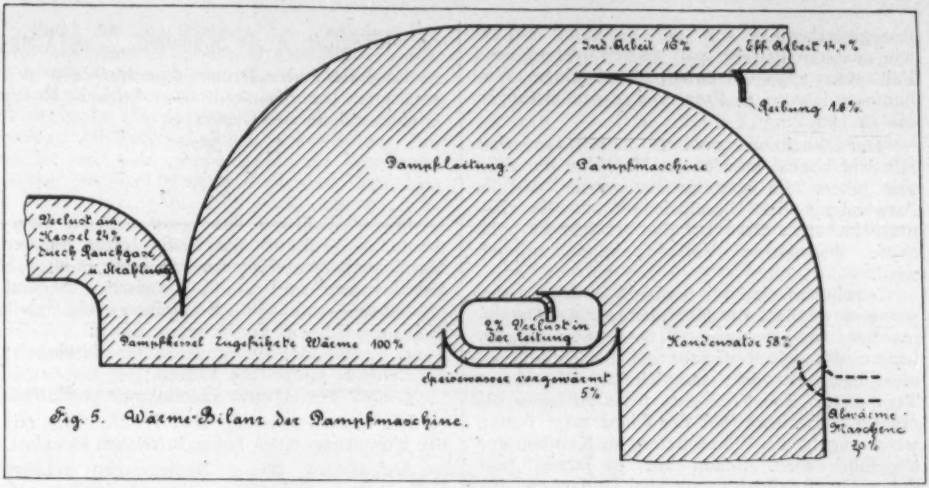


Fig. 5. Wärme-Bilanz der Dampfmaschine.

Fig. 5.

menge anzusaugen und führte den Brennstoff erst nach vollendeter Kompression des angesaugten Luftquantums ein, dadurch zugleich die Zündung herbeiführend. So wurden Verdichtungsspannungen bis zu 35 Atmosphären möglich. Dieses Arbeitsverfahren schuf für die höher siedenden und schwerer verbrennlichen Öle wie Petroleum, Paraffinöl, Solaröl sofort ein weites Verwendungsgebiet, um so mehr als mit der erhöhten Wärmeausnützung sich auch ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Ökonomie bei geringen Belastungen verbanden. Während sämtliche Maschinen nach dem Otto-Prinzip bei halber Belastung ungefähr 40 Proz. mehr Brennstoff verbrauchen als bei voller (bezogen auf 1 PS), ist beim Dieselmotor der

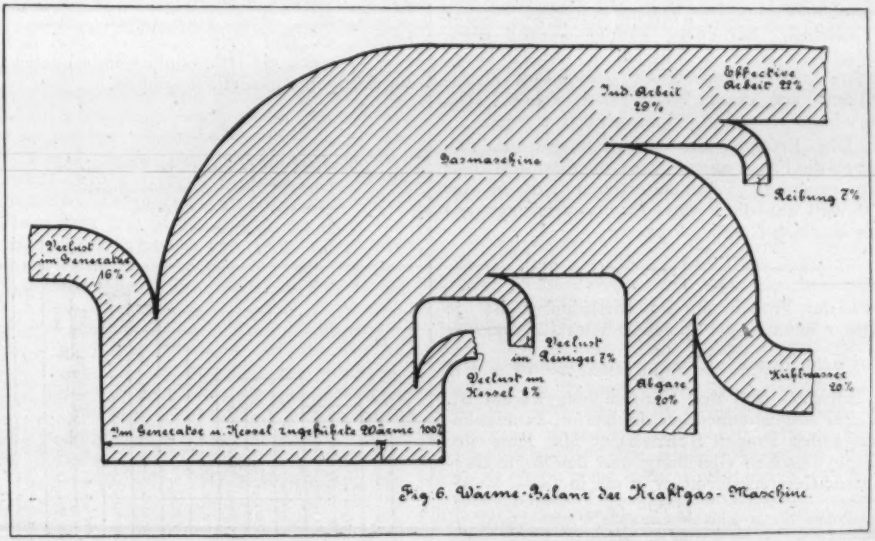


Fig 6. Wärme-Bilanz der Kraftgas-Maschine.

Fig. 6.

Energieverbrauch von der Belastung so gut wie unabhängig (Fig. 4a); er beträgt im besten Fall etwa 1750 Cal entsprechend einem Wirkungsgrad von 36 Proz. bei Einzelleistungen bis zu 150 PS.

Der Dieselmotor muß als die in thermischer Hinsicht höchst entwickelte Maschine der Neuzeit gelten. Es kann erwartet werden, daß die Anwendung des Dieselprinzips auf die Gasmaschine auch diese auf die bezeichnete hohe Stufe thermischer Vollkommenheit bringen wird.

Inzwischen sind mit Erfolg Versuche unternommen worden, die Energiebilanz der Dampfmaschine zu verbessern. Schon oben wurde erwähnt, daß mit Rücksicht auf die Zylinderabmessungen es nicht möglich ist, die untere Temperatur des Prozesses tiefer zu legen als etwa 45° C. Das Bild der Bilanz zeigt ferner, welch ungeheurer Wärmebetrag im Kondensator abgeführt wird. Schon vor 50 Jahren kam daher Du Trembley auf den Gedanken, den Kondensator der Dampfmaschine zum Heizkessel für niedrigsiedende Flüssigkeiten auszubilden und die entwickelten Dämpfe zum Betriebe einer selbständigen Maschine zu benutzen. Du Trembleys Maschinen arbeiteten mit Äther; in neuerer Zeit sind dann die „Abwärmekraftmaschinen" durch Josse auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden. Als Arbeitsflüssigkeit wird schweflige Säure benutzt. Es gelingt, noch etwa 6 bis 7 Proz. der dem Kessel der zugehörigen Wasserdampfmaschine zugeführten Wärme motorisch nutzbar zu machen. Besonders wichtig werden diese Maschinen, wenn es möglich ist, den Abdampf mehrerer Dampfmaschinen gemeinsam auszunutzen; auf diese Weise sind schon SO_2-Maschinen von 400 PS ausgeführt worden.

Die Erfolge der Abwärmekraftmaschine haben die Frage angeregt, ob überhaupt Wasser der geeignete Wärmeüberträger ist. In der Tat sagt uns die Formel für den Wirkungsgrad des Rankine-Clausius-Prozesses

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_2}\left\{1 - \frac{c}{r} f(T_1, T_2)\right\},$$

daß der Prozeß um so vorteilhafter ist, je kleiner unter sonst gleichen Verhältnissen der „kritische Bruch" $K = \frac{c}{r}$, der Quotient der spezifischen und der Verdampfungswärme ist. Weiter ausgesponnen hat die hiermit zusammenhängenden Fragen Schreber. Mit Hilfe der Clapeyronschen Gleichung und des Boyle-Gay-Lussac-Gesetzes formt er r um in

$$r = \frac{Q\,T^2}{M\,p} \cdot \frac{dp}{dt},$$

wo Q eine Konstante, M das Molekulargewicht der Flüssigkeit, p die Spannung, $\frac{dp}{dt}$ der Differentialquotient der Drucktemperaturkurve des gesättigten Dampfes sind. Der kritische Bruch K nimmt dann die Gestalt an

$$K = \frac{M\,c\,p}{Q\,T^2 \frac{dp}{dt}}.$$

In der Wahl des Druckes p und der Temperatur T sind wir durch die Natur unserer Maschinenbaumaterialien beschränkt; es muß T zwischen 600° und 20° C, p zwischen 20 und 0 Atmosphären liegen. So bleiben noch, damit K klein wird, die Forderungen übrig:

1. kleines Molekulargewicht der Flüssigkeit;
2. kleine spezifische Wärme;
3. steil ansteigende Drucktemperaturkurve.

Die letzte Forderung aber ist identisch mit der Forderung eines hohen kritischen Druckes.

Auf Grund dieser Bedingungen schlägt Schreber schließlich die Dreistoffdampfmaschine vor, die in der obersten Stufe mit Anilin, in der mittleren mit Wasser, in der untersten mit Äthylamin arbeiten soll. Er berechnet auf Grund wohl nicht unzutreffender Annahmen und Schätzungen einen zu erwartenden Wirkungsgrad von 0,33. Somit scheint die Sache nicht von vornherein aussichtslos zu sein; immerhin dürften sich aber namentlich dem praktischen Betriebe große Schwierigkeiten entgegenstellen. Eine solche Maschinenanlage würde bestehen aus drei Kesselanlagen, einem Kondensator, drei Vorwärmern, drei Überhitzern, ca. fünf Dampfzylindern (zwei Anilin-, zwei Wasser-, ein Äthylaminzylinder) nebst den zugehörigen Zirkulationspumpen.

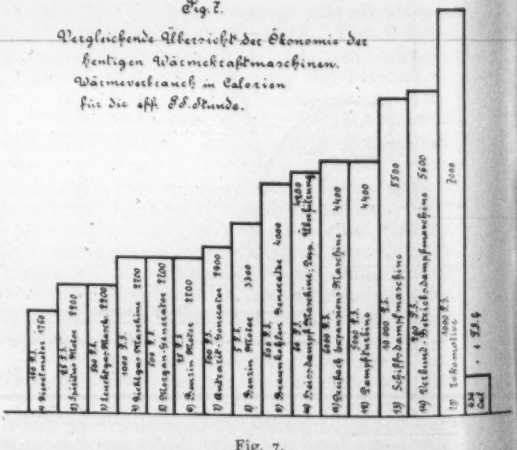


Fig. 7.

Auch auf dem Gebiete der Verbrennungskraftmaschinen sind fortschrittliche Bestrebungen bemerkbar, die sich auch zum Teil in Versuchen geäußert haben. Hier gilt es, die anerkannte theoretische Überlegenheit der Verbrennungsmotore auf Turbomaschinen anzuwenden. Zunächst ist eine große Zahl von Arbeitsverfahren vorgeschlagen worden mit Wirkungsgraden von 0,25 bis 0,84, ohne daß die Versuche bisher zu irgendwie greifbaren Resultaten geführt hätten. Die Hauptschwierigkeit liegt hier in den außerordentlich hohen Temperaturen, denen die rasch rotierenden Räder unterworfen sind. Erst wenn es gelingt, ein Material zu schaffen, welches bei heller Rotglut dieselben Festigkeitsverhältnisse aufweist wie Kruppscher Nickelstahl bei 400° C, wird die Frage der Gasturbine ihre Lösung finden.

Sehr verlockend ist auch der Gedanke, zum Betriebe einer nach dem Dieselprinzip arbeitenden Maschine statt des teuren Petroleums pulverisierte Kohle zu benutzen. In der Tat hat auch Diesel in dieser Richtung hin Versuche angestellt. Auch in England ist eine solche Maschine gebaut worden. Vorläufig sind aber die Schwierigkeiten, die in der unvollkommenen Verbrennung der Kohle und der damit verbundenen Verschmutzung der Arbeitszylinder liegen, noch nicht überwunden.

Die Lösung aller dieser Fragen, die mit der weiteren Verbesserung unserer Motore zusammenhängen, ist die Aufgabe des 20. Jahrhunderts, für deren Bewältigung die Leistung des 19., welches von der Wattschen Balanciermaschine zum Dieselmotor emporstieg, vorbildlich sein wird.

(Eingegangen 13. Dezember 1906.)

REreferate.

Erdmagnetismus.

K. Luyken, Erdmagnetische Ergebnisse der Kerguelenstation. I. Teil. Sonderabdr. aus „Deutsche Südpolarexpedition 1901—1903". Bd. VI. Roy. 4. 74 S. 5 Tafeln. Berlin, Dietr. Reimer. 1906.

Für die Dauer der internationalen Kooperation während des Polarjahres 1901—03 war auf den Kerguelen im südindischen Ozean ein temporäres magnetisches Observatorium errichtet worden. Seine Hauptaufgabe war, der deutschen Südpolarexpedition für ihre in der Antarktis zu errichtende magnetische Station als Basis zu dienen. Außerdem aber sollte es die sonst recht fühlbare Lücke zwischen allen Polarstationen überhaupt und den ständigen Observatorien der Südhalbkugel ausfüllen.

Die ersten 23 Seiten umfassen den einleitenden Text. Es werden hierin sämtliche in früheren Zeiten auf Kerguelen gewonnenen magnetischen Beobachtungswerte zusammengestellt, die Vorbereitungen und Anschlußmessungen am Observatorium zu Potsdam geschildert und dann zu jenen auf der Station übergegangen. Der übrige Teil der vorliegenden Publikation ist den Registrierbeobachtungen auf Kerguelen gewidmet, enthält jedoch noch nicht deren zahlengemäße Ergebnisse. Sie dürfte die erste sein, die aus dem Polarjahr 1901—03 überhaupt zur Veröffentlichung gekommen ist. Dies gibt ihr namentlich in der Hinsicht einen erhöhten Wert, als wir zum ersten Mal ersehen können, welcher Fortschritt allein schon in der Frage der allgemeinen und der instrumentellen Ausrüstung seit dem vorletzten Polarjahr 1882—83 zu verzeichnen ist.

Was die instrumentelle Ausrüstung anbetrifft, so kamen auf der Kerguelenstation, wie denn überhaupt während des Polarjahrs 1901—03 die kleinen, leicht transportablen und magnetisch stabilen Feinmagnetometer von Eschenhagen zur Anwendung: je ein Quarzfaden-Unifilar für die Deklinations- und die Horizontalintensitätsvariationen und eine magnetische Wage für die Variationen der vertikalen Komponente. Trotzdem die Konstruktion und die Praxis in der Handhabung dieser Instrumente inzwischen bedeutend fortgeschritten, ist die in vorliegendem Werke gegebene Beschreibung und Theorie dennoch von großem Werte, einmal, weil sie die erste vollständige ist, dann aber auch, weil die Instrumente in der alten Art der Aufstellung doch schon in großem Umfange zur Anwendung gekommen sind.

Diese ältere Methode beruht darin, daß die Torsionskraft des Quarzfadens beim Intensitätsunifilar benutzt wurde, den Magneten ost-westlich zu stellen; dadurch aber werden die Ausschläge asymmetrische. Heute erreicht man diese Orientierung ohne Torsion, rein durch ein kompensierendes Feld und daher ohne jede Asymmetrie, ja sogar ohne Temperatureinfluß, falls das gewünscht wird. Auch die Wage ist inzwischen wesentlich verbessert; insbesondere ist ihre Ruhelage eine wohldefinierte geworden und sie zeigt nicht mehr jene starke Veränderlichkeit in Stand und Empfindlichkeit, wie sie die Wage der Kerguelenstation noch aufwies.

Die Empfindlichkeit der Variometer pro 1 mm der registrierten Kurven betrug, in Dekli-

nation 1'.020, in Horizontalintensität 3'.076, in Vertikalintensität 2—7'. Um den Einfluß der Temperaturvariationen möglichst zu verringern, war das Observatorium mit einem Regulierofen versehen, der natürlich durchaus eisenfrei — aus Kupfer — hergestellt worden war. Während der Temperaturkoeffizient des Horizontalintensitätsvariometers durch Messungen in Potsdam ermittelt worden war, wurde bei der Wage davon abgesehen, da die Veränderlichkeit des Skalenwertes dies nicht gerechtfertigt hätte.

Potsdam. A. Nippoldt.

(Eingegangen 16. Dezember 1906.)

BESPRECHUNGEN.

A. Stange, Das Deutsche Museum. Historische Skizze. gr. 8. 125 S. m. 1 Titelbild u. 11 Textabbildungen. München, R. Oldenbourg. 1906. M. 3,—

Das vorliegende Werkchen stellt sich die Aufgabe, die Gründungsgeschichte, den heutigen Stand und die Aufgaben des Deutschen Museums für Meisterwerke der Naturwissenschaft und Technik auf Grund von Aktenmaterial klarzulegen. Dazu kommt der in der Vorrede ausgesprochene Zweck: „recht viele Gönner für das Museum zu gewinnen, damit dasselbe einstens in seinem neuen Heim auf der Kohleninsel eine Sammlung repräsentiere, die dem deutschen Volke zur Ehre und anderen als Vorbild dienen kann." Daß gute Freunde bisweilen gefährlicher sein können als ehrliche Feinde, bewahrheitet sich auch hier, denn der Verfasser des mit einem gewissen literarischen Geschick abgefaßten und seitens des Verlags gut ausgestatteten Werkchens hat sich leider nicht enthalten können, seine auch sonst leider oft unzulängliche Kenntnis verratenden Ausführungen durch einen Anhang über die geschichtliche Entwickelung der Naturwissenschaften zu beschließen. Diese ohne ersichtlichen Grund angehängte Zeittafel zeichnet sich nun neben einer unheimlichen Zahl von Druckfehlern durch eine wirklich geniale Sachunkenntnis aus, strotzt von Unrichtigkeiten und diskreditiert das ganze sonst ein offiziöses Gepräge herauskehrende Werk. In dieser Zusammenstellung ist das Ganze unwürdig der großen Sache und der Verlagsbuchhandlung. E. Bose.

(Eingegangen 14. Dezember 1906.)

O. Frölich, Die Entwicklung der elektrischen Messungen. (Die Wissenschaft. Heft 5.) 8. XI u. 192 S. mit 124 Abbildungen. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1905. M. 6,—, gebunden M. 6,80

Der Verfasser des vorliegenden Werkchens hat an dem Ausbau der elektrischen Meßtechnik verschiedentlich sowohl wissenschaftlich wie konstruktiv sich beteiligt. Von überwiegend technischem Standpunkte geschrieben und ständig, doch nur im guten Sinne populär gehalten, bietet Frölichs Buch eine sehr lesenswerte Darstellung der Entwicklung elektrischer Meßmethoden und Meßinstrumente, bei welcher allerdings die elektrochemischen Methoden und Apparate reichlich kurz wegkommen. E. Bose.

(Eingegangen 29. November 1906.)

Berichtigung.

In der Arbeit K. E. F. Schmidt (diese Zeitschr. 8, 5, 1907) „Versuche über gerichtete drahtlose Telegraphie" ist zu setzen Seite 7, Tabelle III:

Horizontaldraht in	180°-Lage	0°-Lage
statt	0°-Lage	180°-Lage.

Tagesereignisse.

Eine Internationale Ausstellung der neuesten Erfindungen findet in der Zeit vom 15. Juni bis Mitte September in Olmütz (Mähren) statt. Zweck der Ausstellung ist, ein Bild der neuesten Erfindungen und Verbesserungen auf gewerblichen, industriellen, landwirtschaftlichen und den verschiedenen anderen Gebieten vorzuführen. Vor allem sollen Gegenstände des Patent- und Gebrauchsmusterschutzes und Neuheiten auf den verschiedenen fachtechnischen Gebieten zur Darbietung gelangen.

Das Protektorat dieser Ausstellung hat Erzherzog Josef Ferdinand übernommen.

Anmeldefrist bis Ende Februar 1907 beim Ausstellungsbureau.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität München für Astronomie der frühere Privatdozent an der Universität Kiel und jetzige Observator der Kommission für die internationale Erdmessung bei der Bayr. Akademie der Wissenschaften Dr. Ernst Großmann, Dr. F. Kiebitz für Physik an der Universität Berlin, Dr. E. Brunner für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule in Stuttgart.

Ernannt: Der Diplom-Ingenieur Philipp Schuberg zum etatsmäßigen Professor für den konstruktiven Unterricht in der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde an der Technischen Hochschule in Berlin, der Privatdozent an der Universität München Dr. Wilhelm Donle zum Professor der Physik, mit dem Rang eines ordentlichen Hochschulprofessors, an der Artillerie- und Ingenieurschule daselbst, der Privatdozent an der Universität Heidelberg Dr. Rudolf Weber zum a.o. Professor der Physik daselbst, der Diplom-Ingenieur Dr. Alexander Lang in Frankfurt a/M. zum o. Professor der Ingenieurwissenschaften an der Technischen Hochschule in Montevideo.

Der Privatdozent für Chemie Dr. F. Henle scheidet aus dem Lehrkörper der Universität Straßburg aus, um als Chemiker bei den Farbwerken in Höchst einzutreten.

Verliehen: Dem o. Professor der Physik an der Universität Halle Dr. Ernst Dorn der Charakter als Geheimer Regierungsrat, dem Privatdozent für Chemie an der Universität Marburg und Direktor der landwirtschaftlichen Versuchsanstalt Dr. Emil Haselhoff der Titel eines a.o. Professors.

Gestorben: Der Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule zu Aachen Dr. Enno Jürgen, der Professor der Chemie am Polytechnikum in Kiew Michail Konowaloff.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Emil Bose in Oliva bei Danzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.